

**Vergleichende Untersuchungen zum
Wärmetransport in Schüttichten mit
und ohne chemische Reaktion**

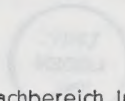
von
Ulfert Fiand

Erlangen, 1978



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Vergleichende Untersuchungen zum Wärmetransport in Schütttschichten mit und ohne chemische Reaktion



Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
Doktor - Ingenieur

vorgelegt

von

Ulfert Fland

Erlangen, 1978



Als Dissertation genehmigt vom

Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung:	20. 06. 1978
Tag der Promotion:	14. 08. 1978
Dekan:	Prof. Dr.-Ing. D. Seitzer
Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Hofmann
	Prof. Dr. E. Klapp

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung von Prof. Dr. H. Hofmann, Direktor des Instituts für Technische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg. Ich danke Herrn Prof. Hofmann für die Förderung, die er dieser Arbeit in jeder Weise zuteil werden ließ.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr.-Ing. U. Hoffmann für seine engagierte Betreuung und seine ständige Bereitschaft, diese Arbeit durch wertvolle Anregungen und Diskussionen zu unterstützen.

Weiterhin danke ich den Herren Scheler, Schneider, Roth und Richter für ihre Hilfe beim Aufbau der Versuchsanlage, Herrn Widlok für die Untersuchungen des verwendeten Katalysators sowie den Damen Mead und Schwarz für die Anfertigung des Textes und der Zeichnungen.

Erlangen, im Juni 1978

Ulfert Fland

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Mathematische Modellierung	4
2.1. Diskussion der physikalischen Grundlagen	4
2.2. Möglichkeiten und Grenzen der Modellierung	6
2.3. Klassifikation gebräuchlicher Reaktormodelle	7
2.4. Hinweise zur Auswahl eines geeigneten Reaktormodells	8
2.5. Untersuchung eines Reaktormodells als Ziel dieser Arbeit	10
3. Formulierung und Auswertung der Modellgleichungen	11
3.1. Quasihomogenes Reaktionsmodell	11
3.2. Quasihomogenes Reaktormodell	12
3.2.1. Massenbilanz	12
3.2.2. Enthalpiebilanz	14
3.3. Diskussion der Vereinfachungen	15
3.4. Lösung der Modellgleichungen	16
3.5. Ermittlung der Parameterwerte	16
3.6. Besonderheiten der Auswertung	17
4. Überlegungen zur Meßtechnik	18
4.1. Forderungen an die Meßtechnik	18
4.2. Diskussion bisheriger Meßtechniken	19
5. Aufbau der Versuchsanlage	22
5.1. Entwicklung der Meßsonden	22
5.1.1. Temperaturmessung	24
5.1.2. Konzentrationsmessung	28
5.1.3. Charakteristische Merkmale der Meßsonden	30

5.2. Reaktorkonstruktion	31
5.3. Erfassung und Verarbeitung der Meßwerte	34
5.3.1. Temperaturmessung	34
5.3.2. Konzentrationsmessung	37
5.4. Messung und Regelung der Betriebsbedingungen	39
5.4.1. Dosierung und Vorheizung des Gasgemisches	39
5.4.2. Kühlung der Reaktorwand	41
5.5. Blockschema der Versuchsanlage	42
5.6. Protokollierung und Normierung der Meßwerte	42
6. Durchführung und Auswertung der Versuche ...	48
6.1. Wärmetransport ohne chemische Reaktion	64
6.1.1. Überblick über bisherige Ergebnisse	64
6.1.2. Vorgehensweise bei der Ermittlung der effektiven Wärmetransportparameter	65
6.1.3. Ergebnisse der Auswertung	68
6.2. Wärmetransport und chemische Reaktion .	72
6.2.1. Ermittlung optimaler Parameterwerte für den Bereich dominierender Kinetik	73
6.2.2. Wechselwirkungen zwischen Wärmetransport und Kinetik	76
6.2.3. Parameteranpassung an das komplette Temperatur- und Konzentrationsfeld	78
6.3. Statistische Beurteilung der Ergebnisse	80
7. Zusammenfassung und Ausblick	82
8. Symbolverzeichnis	84
9. Literaturverzeichnis	87

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Das Gesamtgeschehen in Schütttschichtreaktoren ergibt sich aus dem Zusammenspiel von Reaktions- und Transportmechanismen. Eine Vorausberechnung solcher Reaktoren erfordert die mathematische Modellierung dieser Wechselwirkungen.

Hierzu benötigt man sowohl kinetische als auch Wärme- und Stofftransportparameter, die je nach Komplexität des mathematischen Modells (Reaktormodell) miteinander vermascht sein können, da sie mehrere gemischte Effekte enthalten. Solche Parameter, in denen mehrere Effekte quantitativ zusammengefaßt sind, werden als effektive Parameter bezeichnet; sie sind durch das jeweilige mathematische Modell definiert und nur im Zusammenhang mit diesem Modell zu verwenden.

Benutzt man z.B. ein zweidimensionales, quasihomogenes Reaktormodell (vgl. Kap. 2) zur Beschreibung der Potentialfelder in Reaktoren, so benötigt man effektive kinetische Parameter, effektive Wärmeleitfähigkeiten, Dispersionskoeffizienten und Wandwärmeübergangskoeffizienten.

Die numerischen Werte dieser Parameter sind zum einen eine Funktion der Eigenschaften des Fluids, der Eigenschaften und der Geometrie der Schüttungspartikel sowie deren räumlicher Anordnung im Reaktor, der Hydrodynamik und der Zustandsgrößen des durchströmten Systems. Zum anderen jedoch sind sie auch voneinander abhängig, da in jedem dieser Parameterwerte verschiedene Einzelvorgänge summarisch erfaßt sind, wobei bestimmte Einzelvorgänge wiederum auf mehrere Parameterwerte einwirken können.

Bisherige Auswertungen integraler Labordaten sowie numerischer Studien /1, 2, 3, 4/ haben gezeigt, daß insbesondere die effektiven Wärmetransportparameter in Festbettreaktoren bei gleichzeitiger chemischer Reaktion andere Werte annehmen können als bei reinem Wärmetransport. Dies ist auch dann der Fall, wenn die Änderung der Stoffeigenschaften und der Hydrodynamik infolge Reaktion gering ist, z.B. bei niedrigen Umsätzen und/oder hohem Inertgasanteil /3, 4/.

Zur Untersuchung dieser scheinbaren Abhängigkeit der Wärmetransportvorgänge von der Kinetik wurde ein Meßsystem zur simultanen Erfassung kompletter Temperatur- und Konzentrationsfelder in Schütttschichtreaktoren entwickelt. Die Auswertung der damit erhaltenen Meßdaten erfolgte nach einem zweidimensionalen, quasiisotrophen Reaktormodell. Das Programmsystem FIBSAS /5/ ermöglicht dabei eine zweidimensionale Anpassung an die Meßwerte durch Freigabe maximal 10 frei wählbarer Parameter zur Optimierung und eine statistische Analyse der Ergebnisse (Vertrauensintervalle der ermittelten Parameter). Als Modellreaktion wurde die CO-Oxidation an einem kugelförmigen CuO-Katalysator ausgewählt, da diese im untersuchten Bereich als irreversibel und pseudo-erster Ordnung hinsichtlich des Partialdrucks (bzw. bei konstantem Druck hinsichtlich des Molenbruchs) des Kohlenmonoxids angesehen werden kann /4/.

Hierbei wurde die Reaktorgeometrie für alle Versuche unverändert beibehalten. Die Versuchsbedingungen wurden derart gewählt, daß für jeden Versuch die Wärmetransportparameter mit und ohne chemische Reaktion aus dem gleichen Versuch und unter realistischeren Rand-

bedingungen als bisher ermittelt werden konnten. Die Wärmeleitfähigkeit der Katalysatorpartikel wurde im Katalysatorlabor des Instituts für Technische Chemie I experimentell bestimmt /6/, so daß nicht auf, gerade für Katalysatoren oft sehr ungenaue, Literaturdaten zurückgegriffen werden mußte. Die zur Anpassung an die Meßwerte freigegebenen Wärmetransportparameter, effektive Wärmeleitfähigkeit und effektiver Wandwärmeübergangskoeffizient, wurden nicht wie bisher als konstante Werte über dem gesamten Reaktor ermittelt, sondern als Korrekturfaktoren zu den im VDI-Wärmeatlas /7/ angegebenen Korrelationen angepaßt, so daß die funktionale Abhängigkeit dieser Parameter von der Geometrie, den physikalischen Eigenschaften, der Hydrodynamik und den (örtlich unterschiedlichen) Zustandsgrößen des Systems erhalten blieb.

Dadurch wurde ein direkter Vergleich der sich ergebenden Wärmetransportparameter des zweidimensionalen, quasihomogenen Reaktormodells mit und ohne chemische Reaktion unter sonst gleichen Bedingungen ermöglicht.

2. Mathematische Modellierung

2.1. Diskussion der physikalischen Grundlagen

Mit jeder chemischen Reaktion ist entweder Wärmeproduktion oder -verbrauch verbunden. Daher müssen i.a. bei der Modellierung eines Schütttschichtreaktors sowohl Wärme- als auch Stofftransportphänomene berücksichtigt werden, die sich sowohl in axialer als auch radialer Richtung aus Strömungs-, Mischungs-, Leitungs- und Strahlungsvorgängen zusammensetzen können. Geht man davon aus, daß die Reaktion an aktiven Zentren der Oberfläche des Feststoffs (Katalysator) abläuft, deren größter Anteil sich zumeist im Innern der Partikel befindet, die Reaktanden bzw. Produkte jedoch durch die Gasphase (Fluid) an- bzw. abtransportiert werden, so sind folgende - grundsätzlich unterschiedliche - Stofftransportmechanismen zu berücksichtigen:

Stofftransport innerhalb des Fluids, Stoffübergang Fluid-Feststoff, Stofftransport in den Poren des Partikels.

Jeder dieser Einzelvorgänge kann das Reaktionsgeschehen entscheidend beeinflussen.

Wesentlich komplexer stellt sich die Beschreibung der Wärmetransportvorgänge dar. Während Stofftransport nur innerhalb des Reaktors berücksichtigt werden muß, steht der Reaktor in den meisten technischen Anwendungsfällen in stetigem Wärmeaustausch mit seiner Umgebung (z.B. gekühlte bzw. geheizte Wand). Zusätzlich zu den, dem Stofftransport analogen, Wärmetransportvorgängen treten hier noch weitere Mechanismen auf:

Wärmetransport von Partikel zu Partikel, Wärmetransport Partikel - Reaktorwand, Wärmeübergang Fluid - Reaktorwand, Wärmetransport durch Strahlung.

Insbesondere dem Wärmetransport zur Reaktorwand kann eine entscheidende Bedeutung zukommen.

Bei allen existierenden Modellvorstellungen zur mathematischen Beschreibung des Verhaltens von Schütt-schichtreaktoren (Reaktormodelle) wird die Wechselwirkung zwischen Reaktions- und Transportvorgängen in bestimmte Teilvorgänge aufgegliedert, wobei je nach Komplexität des Modells die oben beschriebenen Einzelmechanismen entweder separat berücksichtigt oder aber in bestimmten Termen zusammengefaßt werden (Lumping). Werden bei dieser Modellierung nicht alle wesentlichen Phänomene hinreichend erfaßt, so kann die mathematische Beschreibung der erfaßten Vorgänge durch die unberücksichtigten Vorgänge verfälscht werden. Dies äußert sich unter anderem darin, daß sich die Werte der zur Beschreibung der erfaßten Teilvorgänge benutzten Parameter über die unberücksichtigten Effekte gegenseitig beeinflussen. Das hat dann zur Folge, daß das Gesamtgeschehen im Reaktor nicht mehr mit Hilfe getrennter Untersuchungen der als wesentlich erachteten Einzelvorgänge vorhersagbar ist und damit eine angestrebte Reaktordimensionierung erschwert wird.

So kann man sich z.B. vorstellen, daß eine Abweichung der örtlichen Verteilung der durch Reaktion hervorgerufenen Wärmequellen/-senken von der Verteilung, wie sie in dem zur Auswertung zugrundegelegten mathematischen Modell angenommen wurde, als eine Änderung

der Wärmetransportparameter interpretiert wird. Solche Abweichungen können beispielsweise auftreten infolge unzureichender Modellierung der Kinetik, bei nicht berücksichtigtem Einfluß von Stoff- und/oder Wärmetransportvorgängen zum und im Katalysatorpartikel oder ungleichförmiger Verteilung der Partikel im Reaktor (Porositätsverteilung) bzw. durch eine Kombination dieser Effekte (vgl. Kap. 4).

2.2. Möglichkeiten und Grenzen der Modellierung

Der Idealfall der Reaktormodellierung, nämlich die Zerlegung des Gesamtgeschehens in extrapolierbare Einzelvorgänge (und damit die Vermeidung von Wechselwirkungen zwischen diesen Vorgängen) scheitert z.Zt. weniger an der Rechentechnik als an den durch die Meßtechnik vorgegebenen Grenzen.

Die Verwendung eines mathematisch aufwendigen Reaktormodells erscheint nämlich dann wenig sinnvoll, wenn die zur quantitativen Beschreibung der Einzelvorgänge notwendigen Parameterwerte meßtechnisch nicht zugänglich, zufälligen Variationen unterworfen sind (Zufallschüttungen) oder aus gemischten Effekten wieder rückgerechnet werden müssen. So beschränkt man sich auf die Modellierung der vermeintlich wesentlichen Effekte, die je nach dem betrachteten System unterschiedlicher Natur sein können.

Damit ist der Ingenieur gezwungen, unter Abstimmung der Meß- und Rechentechnik und mit einer Philosophie des möglichst geringen Fehlers das für das jeweilige System seiner Meinung nach adäquate Reaktormodell auszuwählen.

2.3. Klassifikation gebräuchlicher Reaktormodelle

Grundsätzlich unterscheidet man mathematische Modelle zur Berechnung von Festbettreaktoren nach der Anzahl der separat berücksichtigten Phasen.

Bei heterogenen (Mehrphasen-) Modellen für heterogen-katalytische Gasphasenreaktionen bilanziert man jeweils getrennt für Fluid und Feststoff, wobei die einzelnen Bilanzen über Austauschterme miteinander gekoppelt sind. Zu diesen heterogenen Modellen existieren zwei prinzipiell unterschiedliche Varianten. Das "continuous solid phase model" betrachtet sowohl Fluid als auch Feststoff als miteinander im Austausch stehende Kontinua mit jeweils "effektiven" Eigenschaften. Eine Berücksichtigung der Partikelgeometrie und damit der Vorgänge im Einzelpartikel ist dabei nicht möglich. Aufwendiger ist das "dispersion concentric model". Hierbei wird nur die Gasphase als Kontinuum (wiederum mit - anderen - effektiven Eigenschaften) angesehen, in das die Einzelpartikel eingebettet und mit dem sie über Austauschterme verbunden sind. Zur weiteren Diskussion dieser heterogenen Modelltypen, ihrer Randbedingungen und der Diskussion der hierzu benötigten Parameter sei auf /8/ und /9/ verwiesen.

Im quasihomogenen (Einphasen-) Modell betrachtet man das ursprünglich heterogene System als anisotropes Kontinuum mit effektiven Eigenschaften, die von den Eigenschaften der einzelnen Phasen, deren Anordnung zueinander sowie der Hydrodynamik geprägt sind. Als Zustandsgrößen des gesamten Systems werden die in der Gasphase vorliegenden angesehen.

Zu diesen beiden Modellfamilien existieren je nach Anzahl der separat berücksichtigten Teilvorgänge und Reaktorkoordinaten (eindimensional - zweidimensional) wiederum verschiedene Varianten, von denen allerdings keine ohne die Definition effektiver Eigenschaften (Zusammenfassung verschiedener Einzelphänomene zu einem Teilvorgang) auskommt. Die in den einzelnen Modellvarianten definierten effektiven Eigenschaften unterscheiden sich dabei jeweils durch die Anzahl der in ihnen zusammengefaßten Einzelphänomene. Eine gute Übersicht und Klassifizierung solcher mathematischer Modelle einschließlich der möglichen Randbedingungen, der Bestimmung der erforderlichen Parameter sowie numerischer Lösungsmethoden ist in /9/ gegeben.

2.4. Hinweise zur Auswahl eines geeigneten Reaktormodells

Die Auswahl des adäquaten Reaktormodells liegt letztlich im Ermessen des Ingenieurs; als Entscheidungsvorbereitung können u.a. die in /10/ und /11/ erarbeiteten Kriterien zur Modellauswahl herangezogen werden.

Beim derzeitigen Stand der Meß- und Rechentechnik erscheint das quasihomogene, zweidimensionale Reaktormodell ohne Berücksichtigung von Axialdispersion zur Beschreibung stationär betriebener Festbettreaktoren als am besten geeignet. Zum einen verursacht die, gegenüber einem eindimensionalen Modell, zusätzliche, Berücksichtigung radialer Temperatur- und Konzentrationsprofile dank moderner numerischer Lösungsmethoden (Kollokation gegenüber früher verwendeten Differenzenverfahren, vgl. /9/) keinen erheblichen rechnerischen Mehraufwand, zum anderen können die durch die

se Modellgleichungen beschriebenen Temperatur- und Konzentrationsfelder direkt gemessen werden. Eine solche optimale Abstimmung von Messung und Rechnung führt zu hoher Präzision bei der Ermittlung der erforderlichen Parameterwerte. Vernachlässigung von Axialdispersion impliziert die Annahme, daß Stoff- und Wärmetransport in axialer Richtung ausschließlich durch Strömung erfolgt (konvektiver Transport), d.h. Leitungs-, Diffusions- und Rückverminderungseffekte in axialer Richtung werden nicht berücksichtigt. Diese Vereinfachung scheint aus zwei Gründen gerechtfertigt; erstens sind diese Effekte bei den in der Technik üblichen Durchsätzen im Vergleich zum konvektiven Transport gering, zweitens vervielfacht ihre Berücksichtigung den numerischen Rechenaufwand, da nun in axialer Richtung ein Randwertproblem zu lösen ist, was zu Konvergenzschwierigkeiten führen kann, insbesondere bei komplexen Reaktionen.

Im Gegensatz zu stationär betriebenen Schüttschichtreaktoren erfordert die Modellierung instationärer Betriebszustände zumeist die Verwendung eines heterogenen Modells. Die durch die stark unterschiedlichen Kapazitäten von Fluid und Solid verursachten Phasenverschiebungen der jeweiligen Zustandsgrößen und der damit verbundene Einfluß der Austauschvorgänge zwischen Fluid und Solid bestimmen das dynamische Verhalten des Systems.

Hier verwendet man i.a. ein eindimensionales heterogenes Modell, da ein zweidimensionales heterogenes Modell mit Berücksichtigung des Zeitverhaltens nur mit erheblichem numerischem Aufwand zu lösen ist. Bei allen heterogenen Modellen besteht aber eine Dis-

krepanz zwischen Messung und Rechnung, da in dem zu beschreibenden System nur die Zustände in der fluiden Phase der Messung zugänglich sind, die Verhältnisse im Feststoff dagegen aus Messungen an Einzelpartikeln extrapoliert werden müssen.

2.5. Untersuchung eines Reaktormodells als Ziel dieser Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Meßergebnisse aus einem stationär betriebenen Festbettreaktor mit gekühlter Wand unter Zugrundelegung der in Kap. 3 beschriebenen quasihomogenen, zweidimensionalen Reaktormodells und besonderer Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Kinetik und Wärmetransportvorgängen ausgewertet. Meß- und Rechentechnik werden dabei aufeinander abgestimmt.

Die Zielsetzung dieser Untersuchung läßt sich in eine Diskussion der folgenden Fragen unterteilen:

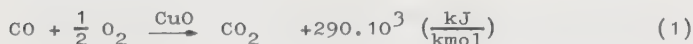
1. Inwieweit sind die für reinen Wärmetransport in Schüttschichten ermittelten effektiven Wärmetransportparameter des zweidimensionalen, quasihomogenen Reaktormodells repräsentativ für ein System mit gleichzeitiger chemischer Reaktion?
2. Inwieweit ist das gewählte Modell repräsentativ für die einzelnen Versuche (Parameterpräzision!)?
3. Inwieweit sind die für die einzelnen Versuche ermittelten effektiven Parameter auf andere Betriebsbedingungen (Versuche) extrapolierbar? (Modellschwäche)

Auf die Vorgehensweise zur Klärung dieser Fragen wird im Kapitel "Versuchsdurchführung" näher eingegangen.

3. Formulierung und Auswertung der Modellgleichungen

3.1. Quasihomogenes Reaktionsmodell

Für die untersuchte irreversible CO-Oxidation an CuO-Katalysator (Trägermaterial Silika, Fa. Girdler)



wurde eine quasihomogene, effektive Reaktionsgeschwindigkeit erster Ordnung hinsichtlich des Molebruchs an CO angesetzt (hierzu vgl. /4/):

$$r_{\text{eff}} = k_{\text{eff}} \cdot x_{\text{CO}} \left(\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ s}} \right) \quad (2)$$

mit der effektiven Geschwindigkeitskonstanten:

$$k_{\text{eff}} = k_0 \exp \left(- \frac{E_A}{RT} \right) \left(\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ s}} \right) \quad (3)$$

In dieser effektiven Geschwindigkeitskonstanten werden durch Anpassung des präexponentiellen Faktors, k_0 , und der Aktivierungsenergie, E_A , sowohl die Eigenschaften des verwendeten Katalysators (z.B. Aktivität, Porosität) als auch der mittlere Lückengrad der Schüttung summarisch erfaßt. k_0 und E_A sind also effektive Parameter wie alle Parameter quasihomogener Modelle (vgl. Kap. 2).

3.2. Quasihomogenes Reaktormodell

Zur Anpassung an die Meßwerte wurde das im folgenden beschriebene quasihomogene, zweidimensionale, stationäre Reaktormodell ohne Berücksichtigung von Axialdispersion verwendet.

3.2.1. Massenbilanz (dimensionslos) für N Komponenten und M Reaktionen

$$\frac{\partial y_i}{\partial z} = K_1 \left(\frac{\partial^2 y_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial y_i}{\partial r} \right) + K_2 \sum_{j=1}^M v_{ij} r_{j,\text{eff}} \quad i=1, \dots, N \quad (4)$$

mit den Randbedingungen:

$$z = 0 \quad y_i = y_{i0} \quad 0 \leq r \leq 1 \quad (4a)$$

$$r = 0 \quad \frac{\partial y_i}{\partial r} = 0 \quad 0 \leq z \leq 1 \quad (4b)$$

$$r = 1 \quad \frac{\partial y_i}{\partial r} = 0 \quad 0 \leq z \leq 1 \quad (4c)$$

Diese Randbedingungen fordern:

(4a) ebenes Konzentrationsprofil am Eintritt

(4b) Radialsymmetrie

(4c) Wand ist stoffundurchlässig

mit den Koeffizienten:

$$K_1 = \frac{L}{d_t} \cdot \frac{d_p}{d_t} \cdot \frac{4}{Pe_m} \cdot \frac{\rho}{\rho_o}, \quad K_2 = \frac{L \cdot \bar{M}_o}{G} \cdot \frac{\rho}{\rho_o} \quad (4d)$$

und den Abkürzungen:

$$z = \frac{z'}{L} \quad r = \frac{2r'}{d_t} \quad (4e)$$

$$y_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_{io}} \quad (\text{Pseudomolenbruch}) \quad (4f)$$

$$\bar{M}_o = \sum_{i=1}^N M_i y_{io} \quad (\text{mittleres Molekulargewicht am Eintritt}) \quad (4g)$$

Im untersuchten System ist $N = 3$ und $M = 1$; damit reduziert sich der kinetische Term in den drei Materialbilanzen auf (vgl. Kap. 3.1.):

$$K_2 v_i r_{\text{eff}} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (4g)$$

3.2.2. Enthalpiebilanz (dimensionslos) für $M = 1$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial z} = K_3 \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \vartheta}{\partial r} \right) + K_4 \cdot (-\Delta H_R) \cdot r_{\text{eff}} \quad (5)$$

mit den Randbedingungen:

$$z = 0 \quad \vartheta = \vartheta_0(r) \quad 0 \leq r \leq 1 \quad (5a)$$

$$r = 0 \quad \frac{\partial \vartheta}{\partial r} = 0 \quad 0 \leq z \leq 1 \quad (5b)$$

$$r = 1 \quad -\frac{\partial \vartheta}{\partial r} = Bi (\vartheta - \vartheta_w) \quad 0 \leq z \leq 1 \quad (5c)$$

Diese Randbedingungen fordern:

(5a) radiales Temperaturprofil am Eintritt

(5b) Radialsymmetrie

(5c) Wärmetransport durch die Reaktorwand

mit den Koeffizienten:

$$K_3 = \frac{L}{d_t} \cdot \frac{d_p}{d_t} \cdot \frac{4}{Pe_h}, \quad K_4 = \frac{L}{G \frac{c_p}{T_0}} \quad (5d)$$

und den Abkürzungen:

$$z = z' / L, \quad r = \frac{2r'}{d_t} \quad (5e)$$

$$\bar{T} = T / \bar{T}_0 \quad (\text{auf Mittelwert der Eintrittstemperatur bezogene Temperatur}) \quad (5f)$$

$$\bar{c}_p = \sum_{i=1}^N c_{pi} y_{io} \quad (\text{mittlere spez. Wärmekapazität am Eintritt}) \quad (5g)$$

3.3. Diskussion der Vereinfachungen

Im oben beschriebenen Modell (4) - (5g) wurden folgende Vereinfachungen angenommen:

- 1) Vernachlässigung von Axialdispersion; d.h. in axialer Richtung wird sowohl Wärme als auch Stofftransport nur durch Strömung zugelassen.
- 2) Der Druck im Reaktor ist konstant.
- 3) Die Porosität des Festbettes ist im gesamten Reaktor konstant.
- 4) Die Strömungsgeschwindigkeit ist über den Radius (nicht aber über der Reaktorlänge) konstant.
- 5) Die spez. Wärmekapazität des Gasgemischs ist konstant.

Als Besonderheit des Modells ist zu erwähnen, daß eine radiale Temperaturverteilung des Fluids beim Eintritt in den Reaktor zugelassen ist. Darauf wird im Kapitel "Versuchsauswertung" noch eingegangen.

3.4. Lösung der Modellgleichungen

Das System der partiellen Differentialgleichungen (4), (5) wurde mit Hilfe der modifizierten orthogonalen Kollokation /14/ gelöst. Ausgehend von einem Näherungssatz für den exakten Funktionsverlauf in radialer Richtung werden dabei die partiellen Differenzialgleichungen durch ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen angenähert, die mit einem Runge-Kutta-Merson-Verfahren numerisch integriert werden. Einzelheiten zur Vorgehensweise sind der Programmbeschreibung des Systems FIBSAS /5/ zu entnehmen.

3.5. Ermittlung der Parameterwerte

Zur Anpassung an die Meßwerte (Temperatur- und Konzentrationsfelder) werden die kinetischen Parameter k_0 (präexponentieller Faktor) und die Aktivierungsenergie E_A , beide definiert in Gl. (3), sowie die Wärme-transportparameter, effektive (radiale) Wärmeleitfähigkeit λ und effektiver Wandwärmeübergangskoeffizient α_w , implizit enthalten in den Gln. (5c, 5d), zur Optimierung freigegeben.

Hierzu werden mit einem Interpolationsprogramm die jeweiligen Temperaturen und Konzentrationen an den durch die Versuchsanordnung vorgegebenen Meßstellen (die zumeist nicht mit den Kollokationspunkten übereinstimmen) berechnet und mit den Meßwerten verglichen. Die zu minimierende Zielfunktion (vgl. /5/) wurde aus der Summe der gewichteten Quadrate der Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Werten ermittelt. Eine Gewichtung der Anteile von Konzentra-

tions- und Temperaturmessungen an der gesamten Fehlerquadratsumme ist notwendig, da Temperatur- und Konzentrationswerte in völlig verschiedenen Größenordnungen liegen.

Als Optimieralgorithmus wurde ein modifiziertes Simplex-Verfahren von Nelder-Mead verwendet. Zu weiteren Einzelheiten sei auf /5/ verwiesen.

3.6. Besonderheiten der Auswertung

Die kinetischen Parameter, k_o und E_A , werden jeweils als ortsunabhängige Größen angesehen (konstant im gesamten Reaktor für jeden Optimierschritt).

Die Wärmetransportparameter dagegen, die stark von den örtlichen Verhältnissen im Reaktor abhängen können, werden für jeden Integrationsschritt über ein Unterprogramm WTRAPA (vgl. /5/) auf der Basis der von Zehner /12/ und Hennecke /13/ entwickelten Korrelationen aktuell als Funktion des Ortes berechnet. Diese Korrelationen werden jeweils mit einem Korrekturfaktor (RLAM für Λ , RALF für α_w) versehen, wobei diese Korrekturfaktoren zur Anpassung an die Meßwerte als Optimiervariable freigegeben werden.

Damit wurde die funktionale Abhängigkeit der effektiven Wärmetransportparameter von den örtlichen Verhältnissen trotz einer Freigabe zur Optimierung beibehalten. Die Parameter RLAM und RALF stellen direkt das Verhältnis der eff. Wärmetransportparameter mit und ohne chemische Reaktion dar und sind somit ein Maß für die formale Wechselwirkung (Modellschwäche) zwischen Kinetik und Wärmetransportvorgängen.

4. Überlegungen zur Meßtechnik

4.1. Forderungen an die Meßtechnik

Zur Beschreibung von Schütttschichtreaktoren mit Hilfe quasihomogener Modelle werden als Bezugsgrößen die Zustandsgrößen in der Gasphase gewählt. Daher muß sichergestellt sein, daß die Meßfühler in der Schütttschicht nur die Zustände in der Gasphase wiedergeben. Die Meßfühler sollten daher keinen Kontakt mit dem Katalysator haben; sie können also nicht direkt in die Schüttung eingebracht werden, zumal sie, auch bei kleinen Abmessungen, an diesen Stellen eine deutliche Veränderung der Porosität des Festbettes verursachen würden. So haben z.B. Benenati und Brosilow /15/ nachweisen können, daß bereits kleine Hindernisse in Schütttschichten eine Ordnung der bisherigen Zufallsschüttung bewirken, die erst ca. 5 Partikeldurchmesser vom Hindernis entfernt abklingt. Diese Ausrichtung der Partikel ist unabhängig von der Abmessung des Hindernisses. Weiterhin erfordert die präzise Bestimmung der Parameter des zweidimensionalen, quasihomogenen Reaktormodells, dessen Bilanzbeziehungen sowohl die radiale als auch die axiale Temperatur- und Konzentrationsverteilung in der Gasphase beschreiben, die simultane Messung des Temperatur- und Konzentrationsfeldes im Reaktor innerhalb des gleichen Versuchs.

Um die Ergebnisse der einzelnen Versuche miteinander vergleichen zu können, sollten alle Versuche mit unveränderter Reaktorgeometrie und Position der Meßsonden gefahren werden können, da der zufällige Einfluß veränderter Schüttungen weder meßtechnisch noch rechnerisch erfaßbar ist.

4.2. Diskussion bisheriger Meßtechniken

Bisherige Messungen an Schütttschichtreaktoren beschränkten sich entweder auf die Messung axialer Temperatur- oder/und Konzentrationsprofile (vgl. z.B. /1/) oder aber auf die Messung radialer Verteilungen am Ende der Schüttung (Leerraum hinter der Schüttung) (vgl. z.B. /2/), wobei das gesamte Feld im Reaktor sukzessive durch Nachfüllen der Schüttung ermittelt wurde. Messungen kompletter Temperatur- und Konzentrationsfelder im Innern einer Schüttung sind bisher nicht bekannt.

Die beiden beschriebenen Meßtechniken bergen mehrere Fehlerquellen, die man nach folgenden Gesichtspunkten (bzw. deren Kombinationen) klassifizieren kann:

1. Beeinflussung des Systems durch die Meßtechnik selbst.
2. Die Bedingungen an den Meßstellen sind nicht repräsentativ für das System.
3. Meß- und Auswertetechnik sind nicht äquivalent.

Dazu sollen im folgenden einige Ursachen diskutiert werden:

Zu 1:

Bei Messungen axialer Temperaturprofile durch ein in einem axialen Schutzrohr bewegten Thermoelement wird die ursprüngliche Zufallsschüttung empfindlich gestört. Die Porositätsverteilung (Katalysatordichte) und die Strömungsverhältnisse in der Schüttung werden verändert. Dieser Tatbestand wird durch Messungen der Porositätsverteilung von Benenati und Broilow /13/ sowie Hitzdraht-Anemometermessungen der Strömungsge-

feldes im Leerraum hinter der Schüttung mit und ohne axiales Schutzrohr (Wajc et al./16/) belegt (vgl. Abb. 1 und Abb. 2).

Diese Störung ist gerade an der Stelle der höchsten Reaktionsgeschwindigkeit (Rohrachse) am stärksten ausgeprägt.

Zu 2:

Messungen radialer Temperatur- und Konzentrationsverteilungen im Leerraum hinter der Schüttung sind nicht unbedingt repräsentativ für die Verhältnisse in der Schüttung. Messungen mit Hitzdrahtanemometer und Laser-Doppler-Anemometer am von Karman Institut für Fluid-dynamik, Brüssel, /17/ haben gezeigt, daß die aus der Schüttung (ca. $0,3 \leq \epsilon \leq 0,6$) in einem Raum größerer Porosität ($\epsilon = 1!$) austretende Strömung aus instabilen Freistrahlen besteht, die eine ausgeprägte Komponente in Umfangsrichtung besitzen. Sofort hinter der Schüttung kann also eine starke Quervermischung auftreten, die die gemessenen Profile verfälschen kann.

Zu 3:

Liegen zu einer zweidimensionalen Versuchsauswertung z.B. nur axiale Temperaturprofile vor, so kann nicht mehr korrekt zwischen den Parametern Λ und α_w unterschieden werden, da hierzu auch die radialen Profile herangezogen werden müssen. Diese Meßtechnik wäre nur dem eindimensionalen Modell äquivalent.

Beim Aufbau der in Kap. 5. beschriebenen Versuchsanlage wurde versucht, die hier diskutierten Fehlerquellen zu reduzieren. Wegen der großen Anzahl der anfallenden Meßwerte wurde die Versuchsdurchführung und -auswertung weitgehend automatisiert.

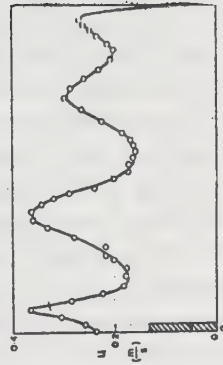
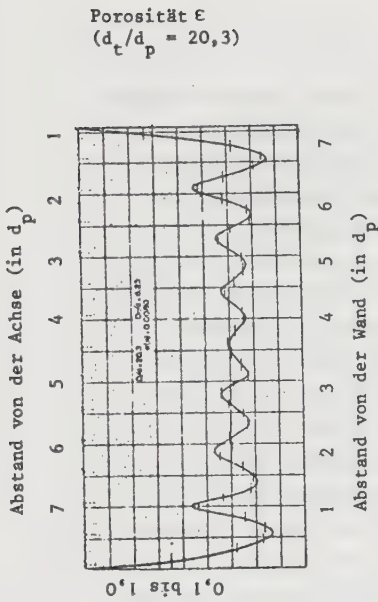


Abb. 2: Schüttung mit Thermoelementschutzrohr in der Rohrachse

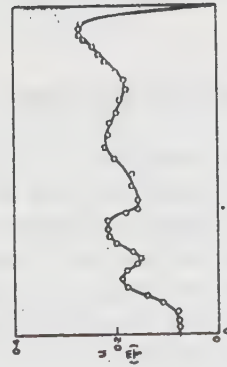
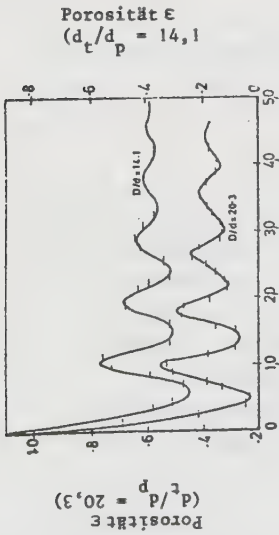


Abb. 1: Ungestörte Schüttung

Gemessene radiale Porositätsverteilungen (nach /15//) und Verteilungen der auf das Leerrohr bezogenen Strömungsgeschwindigkeit (nach /16//).

5. Aufbau der Versuchsanlage

Zur Erfüllung der in Kap. 4 diskutierten Anforderungen an die Meßtechnik wurde das in den folgenden Abschnitten dargestellte modulare Reaktorsystem entwickelt. Durch beliebige Kombination der unterschiedlich langen (Länge 0,1 bis 0,5 m, Innendurchmesser 0,05 m) mit genormten Flanschanschlüssen versehenen Reaktorschüsse ist fast jede Reaktorlänge und axiale Position der Meßsonden realisierbar. Meßsonden und Reaktorschüsse sind beliebig austauschbar. Da die Meßsonden gleichzeitig als Katalysatorträger dienen, ist eine unterschiedliche Hintereinanderschaltung einzelner Elemente ohne Veränderung (Neufüllung) der Schüttung möglich. Die Konstruktion der Reaktorschüsse erlaubt sowohl eine separate Thermostatisierung jedes einzelnen Elements als auch eine Thermostatisierung des gesamten Systems durch Überbrückung (Kurzschluß) zwischen den einzelnen Schüssen.

Sämtliche metallischen Teile des Reaktorsystems wurden aus V4A-Stahl hergestellt.

5.1. Entwicklung der Meßsonden

Zur Messung der Zustände in der Gasphase mußten die Meßfühler zur Temperatur- und Konzentrationsmessung derart in den Reaktor eingebracht werden, daß zum einen jeglicher Kontakt mit dem Katalysator vermieden wurde, zum anderen die Porositätsverteilung (vgl. Kap. 4.2.) der Schüttung nicht gestört wurde. Radiale Quervermischung an der Meßstelle sollte ebenfalls vermieden werden.

Als geeignetes Trägermaterial für die Meßfühler erschien eine Asbestwellpappe der Fa. Econovent, Schweden (vgl. /12/). Sie besteht aus parallelen Kanälen mit 1,5 mm lichter Weite, die Wandstärke zwischen den Kanälen beträgt ca. 0,15 mm. Diese Asbestwellpappe ähnelt im Aufbau einem Wabenkatalysator, besitzt allerdings eine wesentlich höhere Porosität (minimaler Strömungswiderstand).

Die Meßsonden sitzen direkt auf der darunter befindlichen Schüttung und sind gleichzeitig die Träger für die nachfolgende Schüttungslage. Die aus der unteren Schüttungslage austretenden Stromfäden können sich beim Durchströmen der Meßsonde nicht vermischen und treten an der gleichen Position wieder in die nächste Schüttungslage ein.

Die Meßfühler zur Temperatur- und Konzentrationsmessung wurden in die Kanäle dieser Asbestmatrix eingebracht und radial aus ihr herausgeführt. Dadurch konnte radiale Quervermischung an den Meßstellen vermieden werden, die Meßfühler konnten exakt fixiert werden und kamen nur mit der Gasphase in Kontakt.

Es wurden je 6 solcher Meßsonden zur Messung der radialen Temperatur- und Konzentrationsverteilung (vgl. /4/). konstruiert.

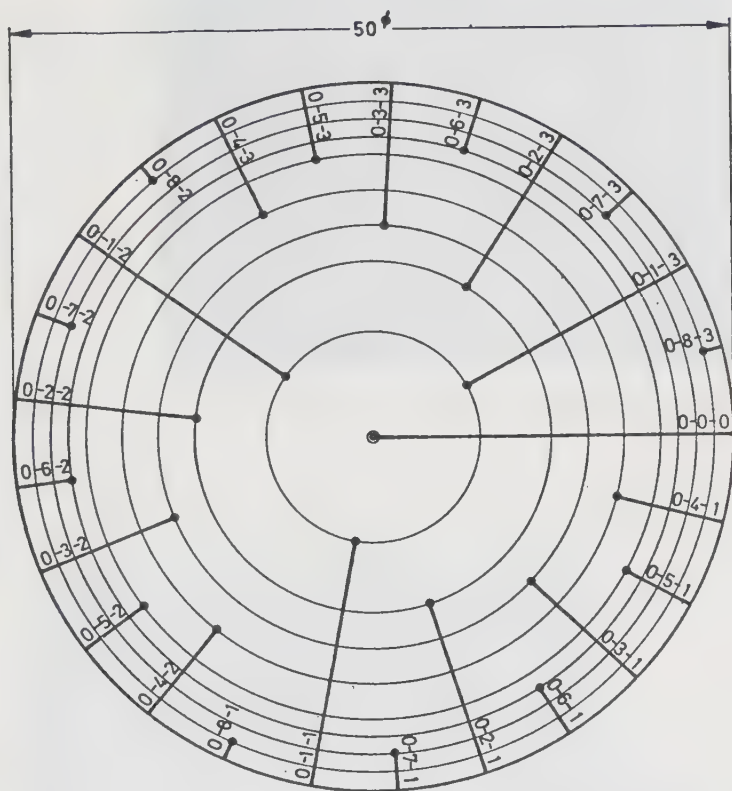
5.1.1. Temperaturmessung

Als Meßfühler zur Temperaturmessung wurden NiCr-Ni-Mantelthermoelemente der Fa. Philips eingesetzt. Der äußere Durchmesser beträgt 0,34 mm; der Mantel ist aus titanstabilisiertem Austenitstahl hergestellt. Die 0,50 m langen Thermoelemente sind je direkt mit einer 10 m langen, abgeschirmten Ausgleichsleitung verschweißt. In jede Temperaturmeßsonde wurden 25 Thermoelemente eingesetzt. Es wurde insgesamt an 9 verschiedenen radialen Positionen gemessen, wobei zur Mittelwertbildung pro Radius 3 Thermoelemente (außer in der Achse) eingesetzt wurden.

Die radiale Anordnung der Thermoelemente ist in Abb. 3 dargestellt.

Zum Einbau der Thermoelemente wurde eine Scheibe dieser Asbestmatrix (ϕ 53 mm, Höhe 14 mm) in zwei Scheiben zu 9 und 4 mm Höhe zerschnitten. Die Scheiben wurden jeweils in Metallringe unterschiedlicher Form eingefast.

Beide Einzelteile sind in Abb. 4 (S. 25) dargestellt.



$0 \pm R_0 = 0 \text{ mm}$	$\rightarrow r_0 = 0$
$1 \pm R_1 = 7,50 \text{ mm}$	$\rightarrow r_1 = 0,30$
$2 \pm R_2 = 12,50 \text{ mm}$	$\rightarrow r_2 = 0,50$
$3 \pm R_3 = 15,00 \text{ mm}$	$\rightarrow r_3 = 0,60$
$4 \pm R_4 = 17,50 \text{ mm}$	$\rightarrow r_4 = 0,70$
$5 \pm R_5 = 20,00 \text{ mm}$	$\rightarrow r_5 = 0,80$
$6 \pm R_6 = 21,25 \text{ mm}$	$\rightarrow r_6 = 0,85$
$7 \pm R_7 = 22,50 \text{ mm}$	$\rightarrow r_7 = 0,90$
$8 \pm R_8 = 23,75 \text{ mm}$	$\rightarrow r_8 = 0,95$

Kennzahl der Thermoelemente M - R - N

M : Nr. der Meßebeine	—	$0 \leq M \leq 5$
R : Radiuskennzahl	—	$0 \leq R \leq 8$
N : Nr. des Thermoelementes auf dem Radius R	—	$1 \leq N \leq 3$

Abb. 3: Position der Thermoelemente in einer Tempe-

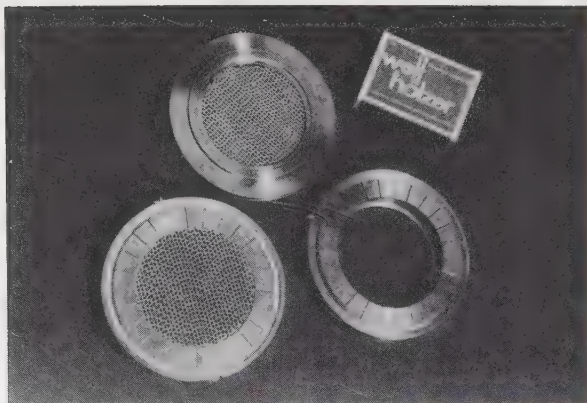


Abb. 4: Einzelteile der Temperaturmeßsonde

Die einzelnen Thermoelemente wurden in die radialen Führungsschlitze des unteren Metallrings eingelegt, rechtwinklig (gegen die Strömungsrichtung), abgebo-gen und an den gewünschten radialen Positionen in die Kanäle der Matrix eingeführt.

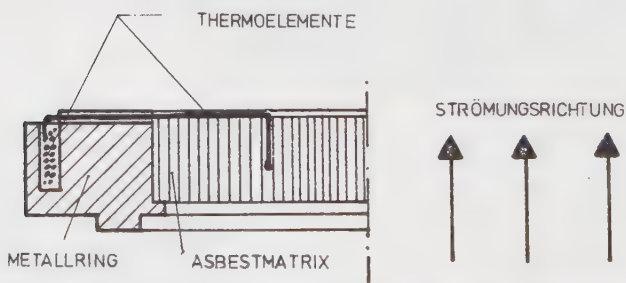


Abb. 5: Schematische Darstellung des TE-Einbaus in die Meßsonden-Unterteile

Sie wurden dann im äußeren Ringspalt des Metallrings in Umfangsrichtung verlegt und durch ein Metallrohr an dem Ring herausgeführt. Unter- und Oberteil der Sonde wurden dann zusammengepreßt und unter Schutzgas miteinander verschweißt. Das ca. 0,1 m lange Metallrohr (vgl. Abb. 6) zur Herausführung der Thermoelemente wurde ebenfalls mit der Sonde verschweißt. Die Abdichtung der herausgeführten Thermoelemente erfolgte am anderen Ende des Rohrs (kalte Zone) durch Weichlöten. Mit diesem Rohr wurde weiterhin ein Metallzylinder verschraubt, in dem die Thermoelemente aufgespult und durch Verspannen der Ausgleichsleitungen an der anderen Seite dieses Zylinders zugentlastet werden.

Die komplette Meßsonde ist in Abb. 6 dargestellt:

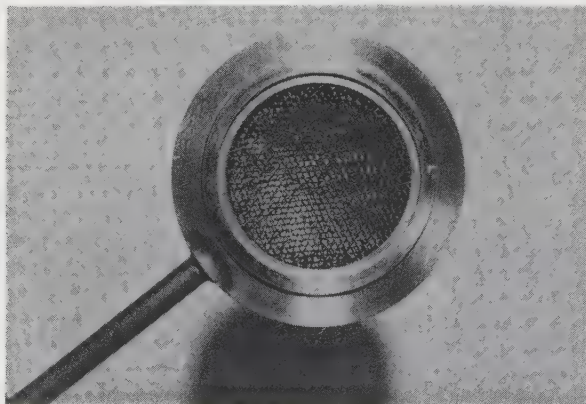


Abb. 6: Komplette Temperaturmeßsonde

5.1.2. Konzentrationsmessung

Die Sonden zur Konzentrationsmessung sind im Prinzip ähnlich aufgebaut wie diejenigen zur Temperaturmessung. Statt der Thermoelemente wurden Kapillarröhrchen (ϕ Außen: 1 mm, ϕ Innen: 0,7 mm) zum Absaugen des Gasgemisches verwendet. Es wurden 6 solcher Röhrchen und ein Thermoelement (zur Messung der Temperatur in der Rohrachse) eingebaut (hierzu vgl. /4/). Im Unterschied zur Temperaturmeßsonde wurde die Asbestmatrix nicht geteilt, sondern die in Strömungsrichtung schräg angeschliffenen Kapillaren wurden durch radiale Bohrungen von außen in die Sonde eingeführt.

Abb. 7 zeigt ein Schnittbild der Sonde sowie die Positionen der Meßfühler, Abb. 7c ein Photo der kompletten Sonden.

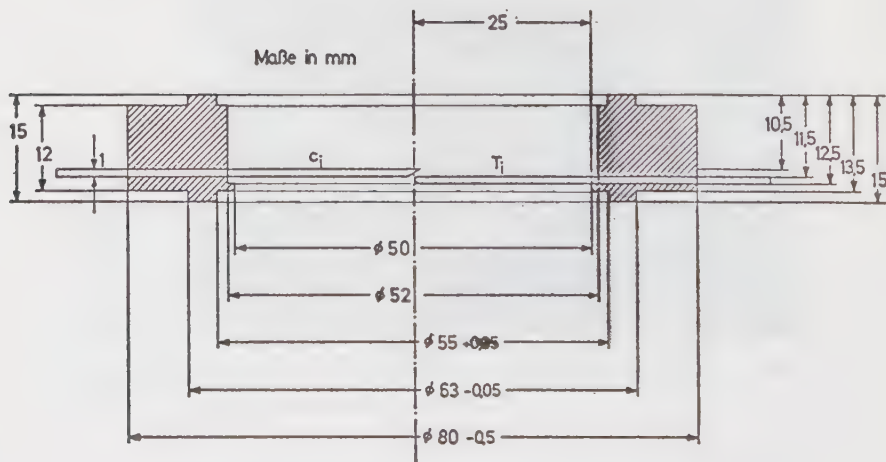
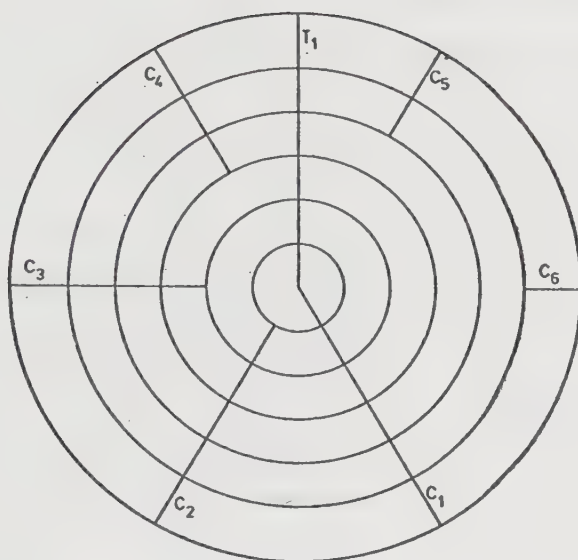


Abb. 7a: Schnittzeichnung der Konzentrationsmeßsonde



C_1 bis C_6 sind Konzentrationssonden
 T_1 ist das Thermoelement

Abb. 7b: Positionen der Meßfühler in den Konzentrationsmeßsonden

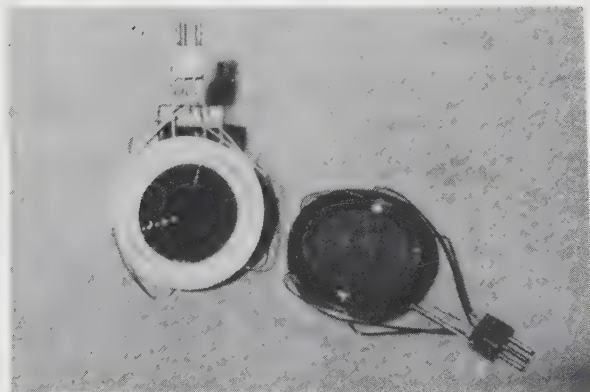


Abb. 7c: Konzentrationsmeßsonden

5.1.3. Charakteristische Merkmale der Meßsonden

Im folgenden sind die wichtigsten Eigenschaften der beschriebenen Meßsonden tabellarisch zusammengefaßt:

Material: Asbestmatrix, Kanäle 1,5 mm lichte Weite,
Wandstärke 0,15 mm.

Thermoelemente: Philips NiCr-Ni-Thermocoax,
Ø 0,34 mm, Meßstelle TI,
Mantel titanstabilisierter
Austenitstahl, direktver-
schweißt mit 10 m abgeschirm-
ter Ausgleichsleitung.

Kapillarröhrchen: Außen-Ø 1 mm, Innen-Ø 0,7 mm,
in Strömungsrichtung ange-
schliffen, V4A-Stahl

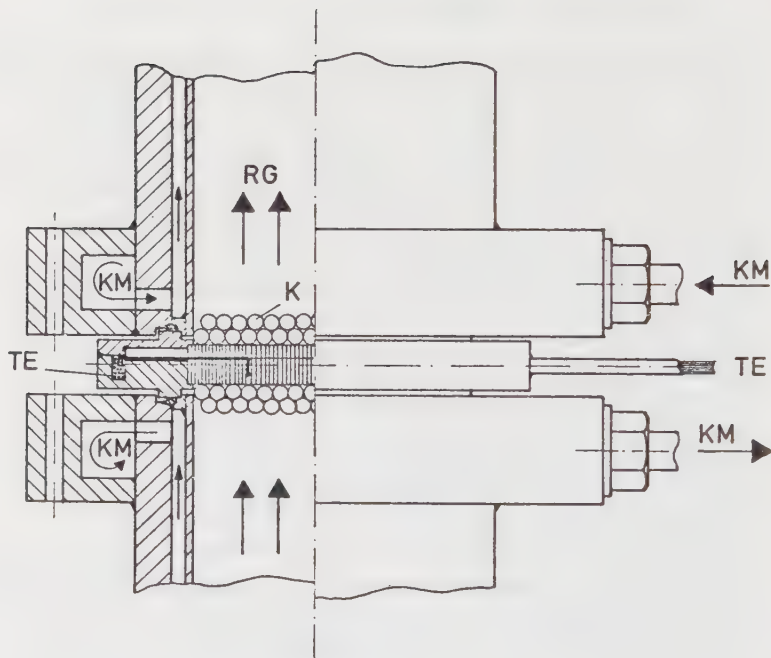
Besondere Merkmale:

1. Übertragung der Randbedingungen von Schicht zu Schicht
2. Geringer Strömungswiderstand.
3. Vermeidung radialer Dispersion an der Meßstelle.
4. Geringe Wärmeleitfähigkeit.
5. Gute Festigkeitseigenschaften.
6. Inerter Katalysatorträger.
7. Belastbarkeit bis an die Grenze der Thermoelemente (ca. 800 °C)
8. Exakte, unveränderliche Fixierung, keine Katalysatorberührung und keine mechanische Beanspruchung der Meßfühler.

5.2. Reaktorkonstruktion

Der gesamte Reaktor ist aus einzelnen Schüssen, zwischen denen jeweils eine Meßsonde sitzt, zusammengesetzt. Die Schüsse sind als Doppelmantel mit genormten Flanschanschlüssen konstruiert; der zwischen den beiden Zylindern befindliche Kühlpalt für das Wärmeträgeröl (Ultratherm 330S) besitzt eine lichte Weite von 4 mm, die Wandstärke des eigentlichen Reaktors (innerer Zylinder) beträgt ca. 1,5 mm. Die Flansche sind als Hohlflansche ausgebildet. Das Wärmeträgeröl durchläuft zuerst den Flansch, läuft durch 12 konzentrische Bohrungen in den Kühlpalt ein und am Ende des Schusses ebenso wieder aus. So treten keine unkontrollierbaren Wärmeverluste an den Flanschen auf. In den Flanschen sind Passungen für die Meßsonden eingedreht. Jeder Anschluß ist mit Perbunan-Dichtungen versehen. Die Wandtemperatur des inneren Zylinders und die Kühlmitteltemperatur im Ringspalt werden pro Einheit mit je einem Thermoelement gemessen. Der metallische Kontakt der Meßsonden mit den Flanschen erfolgt nur auf einem Kreisring mit ca. 0,5 mm Breite, um die Wärmeleitung zwischen Flanschen und Meßsonden minimal zu halten.

Die Lage der Meßsonden im Reaktor sowie der gesamte Reaktor sind in Abb. 8, 9 und 10 dargestellt.



KM Kühlmedium
RG Reaktionsgemisch
TE Thermoelemente
K Katalysator

Abb. 8: Lage der Meßsonden im Reaktor

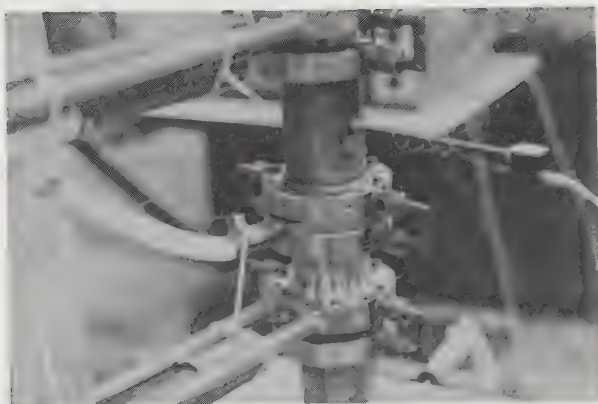


Abb. 9: Lage der Meßsonden im Reaktor; Mitte:
Konzentrationsmeß-
sonde
oben und unten:
Temperaturmeßsonde



Abb. 10: Reaktor (noch
nicht isoliert)

5.3. Erfassung und Verarbeitung der Meßwerte

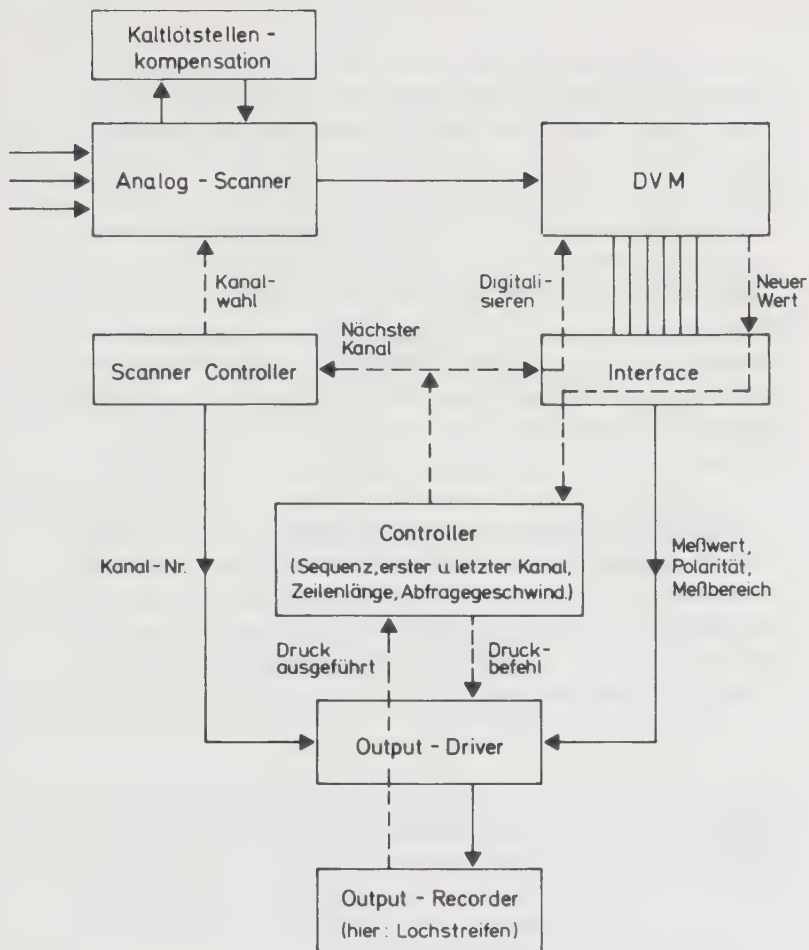
Insgesamt werden pro Versuch einschließlich Eintritts- und Wandtemperaturen ca. 180 Temperaturen, einschließlich mittlerer Eintritts- und Austrittskonzentrationen 38 Konzentrationen gemessen. Das erforderte eine weitgehende Automatisierung der Versuchsdurchführung und Meßwertverarbeitung.

5.3.1. Temperaturmessung

Nach dem Einbau in die Meßsonden wurden die Thermoelemente an eine Datenerfassungsanlage (DTU 3240, Fa. Schlumberger), bestehend aus einem Analogscanner (Reed-Relais) mit elektronischer Kaltlötstellenkompensation, div. Interfaces und Steuereinheiten, einem Digitalvoltmeter (Dual-Slope-Integrationstechnik) und einem Lochstreifenstanzer, angeschlossen. Das Blockschaltbild der Datenerfassung sowie der Aufbau des auf Lochstreifen (ASCII-Code) ausgegebenen Datenworts ist in Abb. 11 dargestellt.

Erst dann wurden die Thermoelemente geeicht (Bereich ca. 30 bis 250 ° C).

Dazu wurden die Meßsonden zwischen zwei Kupferscheiben eingespannt und in ein Ölbad, das von einem Präzisionsthermostaten (Temperaturkonstanz ca. $\pm 0,05$ ° C) thermostatisiert wurde, abgesenkt. In einer der Kupferscheiben befand sich eine Bohrung, in die geeichte Thermometer (mit Fadenkorrektur) zur Messung der Temperatur eingesetzt werden konnten. Nach Erreichen des



Datenwort:

<u>K K K</u>	<u>±</u>	<u>DDDDDD</u>	<u>R</u>
Kanal-Nr.	Polarität	Meßwert	Bereich (BCD - CODE)
z.B.: 1 4 2	±	001387	4

————> Datenweg - - - -> Befehlsweg

stationären Zustandes wurden jeweils die Thermospannungen (auf Lochstreifen) und die Thermometeranzeigen registriert. Auf diese Weise wurden im oben angegebenen Temperaturbereich 20 Meßpunkte pro Thermoelement ermittelt. Die Lochstreifen sowie die zugeordneten, mit dem Thermometer gemessenen Temperaturen, wurden im Rechenzentrum des Instituts eingelesen und für die Bereiche 30 bis 150 ° C sowie 150 bis 200 ° C jeweils linearen Regressionen unterzogen. Die so ermittelten Regressionskoeffizienten (Temperatur als Funktion der jeweiligen Thermospannung, 2 Koeffizienten pro Thermoelement und Meßbereich) werden auf einem File abgespeichert.

Diese Vorgehensweise bei der Eichung hatte den Vorteil, daß die Eichung unter der gleichen Bedingung wie die spätere Messung durchgeführt wurde; mögliche Änderungen der Charakteristika der Thermoelemente infolge mechanischer (z.B. Knicken) und thermischer Beanspruchung (Verschweißen der Sonden) erfolgten bereits vor der Eichung.

Jedes Thermoelement wurde einer Kanalnummer der DTU zugeordnet, die entsprechende Kanalnummer wurde zu jeder gemessenen Thermospannung ebenfalls auf Lochstreifen registriert (vgl. Abb. 11) und war gleichzeitig als Adresse für die jeweils zugehörigen Regressionskoeffizienten auf File hinterlegt.

Im Auswerteprogramm wurden dann die für jeden Versuch über Lochstreifen eingelesenen Thermospannungen auf Kanalnummer und Eichbereich abgefragt und über die entsprechenden Koeffizienten in die aktuellen Tempe-

raturen umgerechnet. Dann wurde für die je drei auf einem Radius befindlichen Meßfühler der arithmetische Mittelwert gebildet.

5.3.2. Konzentrationsmessung

Analog zur Temperaturerfassung wurde in /4/ eine Automatisierung der Konzentrationsmessung entwickelt.

Sie besteht aus einem Multiplexer, der nach einem einstellbaren Zeitprogramm die einzelnen Kapillarröhrchen zur Problemnahme ansteuert und mit diesen Proben einen automatischen Gaschromatographen (Hewlett Packard, Modell 5830 A) zur Analyse ihrer Zusammensetzung versorgt. Dieser Gaschromatograph wurde mit einem Gasstrom einer bekannten Zusammensetzung der zu analysierenden Komponenten (in diesem Fall CO , O_2 , CO_2 , N_2) kalibriert. Im Analysenprotokoll werden dann direkt die Retentionszeiten der Komponenten und die prozentuale Zusammensetzung des zu analysierenden Gasgemisches angegeben.

Ein Blockschaltbild der gaschromatographischen Analyse ist in Abb. 12 dargestellt; weitere Einzelheiten hierzu sind aus /4/ zu entnehmen; ein typisches GC-Protokoll zeigt Abb. 13 (S. 38).

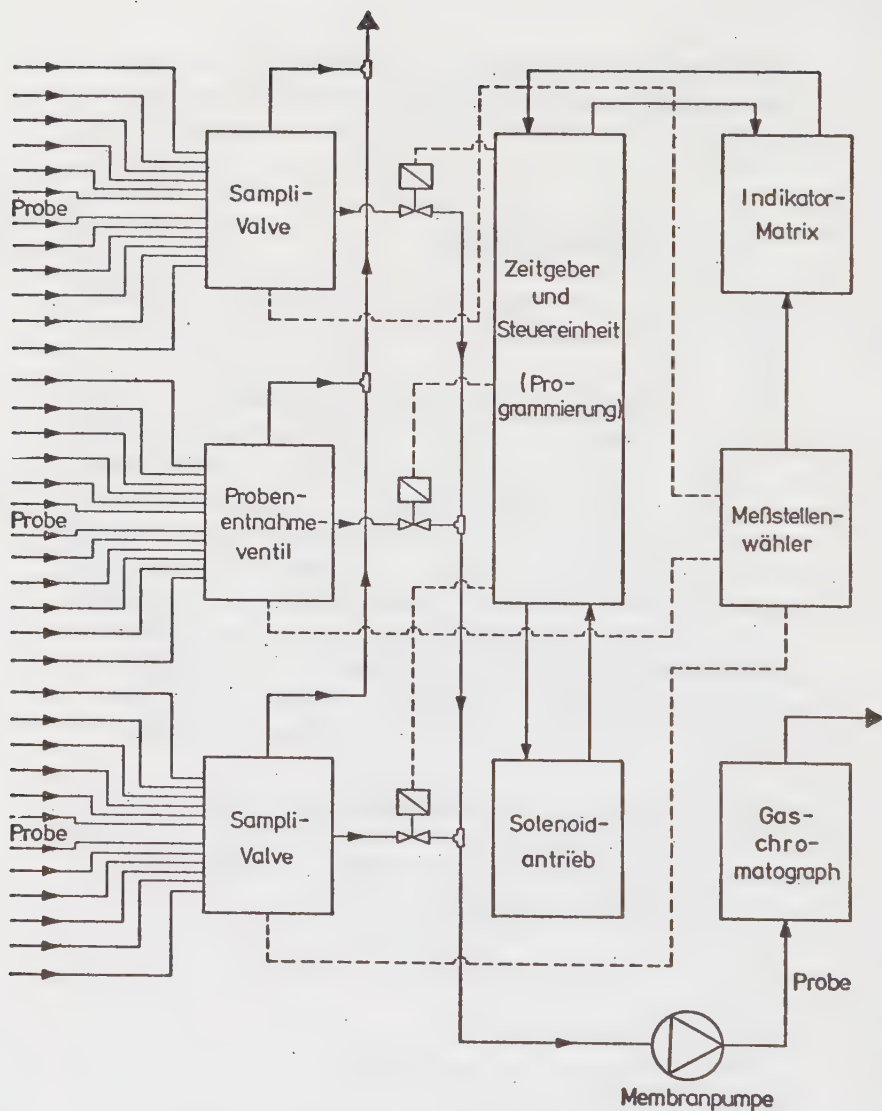


Abb. 12: Blockscheema des Konzentrationsmultiplexers

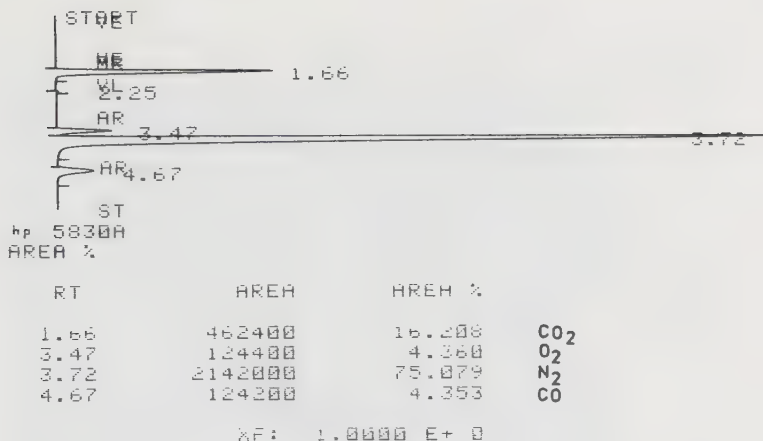


Abb. 13: Typisches Protokoll der gaschromatographischen Analyse

5.4. Messung und Regelung der Betriebsbedingungen

5.4.1. Dosierung und Vorheizung des Gasgemisches

Die Reaktanden Kohlenmonoxid und Sauerstoff sowie Stickstoff als inertes Trägergas werden aus Druckgasflaschen entnommen. Die Dosierung der Gasströme erfolgte jeweils mit Durchflußmeß- und -regelstrecken der Fa. BROOKS. Diese thermischen Durchflußmesser sind weitgehend unabhängig von Druck und Temperatur, da sie Massenströme (Bezugsgröße ist die spez. Wärmekapazität des jeweiligen Mediums) registrieren. Die gewünschten Durchsätze sind mit Hilfe dreier integrierter Widerstandsdekaden reproduzierbar einzustellen; die Anzeige der aktuellen Werte erfolgt über ein Zeigerinstrument (5V Maximalausschlag) im

Anzeige- und Regelteil. Als Stellglieder wurden Tauchspulen-Magnetventile eingesetzt.

Parallel zur Analoganzeige (die relativ ungenau ist) wurden auch die Durchflußmesser an die Datenerfassung DTU 3240 angeschlossen. Sie wurden mit einem im Institut entwickelten, modifizierten Seifenblasenzähler /18/ geeicht; die Eichwerte wurden ebenfalls einer linearen Regression unterzogen, so daß der Massenstrom als Funktion der angezeigten Spannung darstellbar war. Regressionskoeffizienten und die entsprechenden Kanalnummern wurden auf File gespeichert (vgl. Kap. 5.3.1.).

Der eingestellte Gasstrom fließt durch einen Mischer in den Vorheizer. Dieser ist als Doppelmantelzylinder (analog zu den Reaktorschüssen, vgl. Kap. 5.2.) ausgebildet. Der innere Zylinder ist mit Glaskugeln gleicher Abmessungen wie die Katalysatorpartikel gefüllt. Die Thermostatisierung des Vorheizers erfolgt mit einem Präzisionsthermostaten hoher Pumpenleistung (max. 50 l/min), der über ein Platinwiderstandsthermometer geregelt wird. Die gewünschte Temperatur ist über vier Widerstandsdekaden auf $\pm 0,1^\circ \text{C}$ einstellbar.

Das Temperaturprofil am Eintritt in den Reaktor wurde mit einer am Ende des Vorheizers fest installierten Meßsonde (19 Thermoelemente, ähnliche Bauart wie in Kap. 5.1.1. beschrieben) registriert; die Zusammensetzung des Gasgemisches wurde, zusätzlich zur aus den einzelnen Gasströmen berechenbaren Zusammensetzung, gaschromatographisch analysiert.

Sämtliche Meß- und Regeleinrichtungen sowie die Meßdatenerfassungsanlagen sind von einer zentralen Steuerwarte aus zu bedienen; eine Ansicht dieser Steuerwarte zeigt Abb. 14.

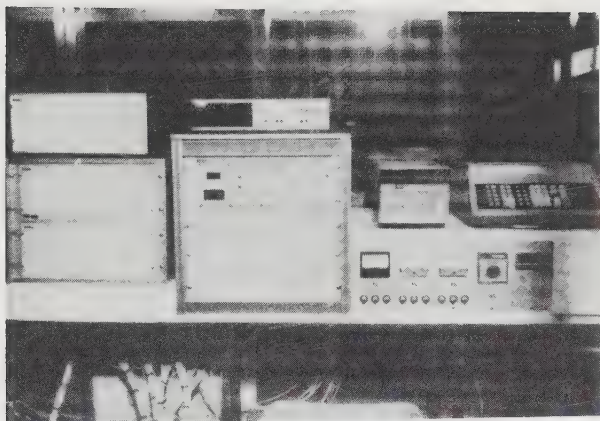


Abb. 14: Meß- und Steuerwarte

5.4.2. Kühlung der Reaktorwand

Zur Thermostatisierung des durch den Kühlspalt der Reaktorschüsse (vgl. Kap. 5.2.) fließenden Wärmeträgeröls wurde ein Industrie-Thermostat der Fa. Lauda, Typ ITH 300, eingesetzt. Dies Gerät dient zur Beheizung bzw. Kühlung geschlossener Verbraucher innerhalb eines Temperaturbereiches von ca. 20 bis 350 ° C. Die dreistufige Pumpe leistet maximal ca. 50 l/min, die Temperatur der Wärmeträgerflüssigkeit wird auf ca. ± 1 ° C konstant gehalten. Dieses Gerät hat den Vorteil, daß die gesamte Heizleistung von 16 kW mehrfach in Grund- und Regellast unterteilt ist und so eine optimale Einstellung der Energiezufuhr ermöglicht wird.

Die Temperatur der Reaktorwand wurde in jedem Schuß mit geeichten NiCr-Ni-Thermoelementen gemessen (vgl. 5.2.), die ebenfalls an die DTU 3240 angeschlossen waren.

5.5. Blockschema der Versuchsanlage

Das Blockschema der Versuchsanlage ist in Abb. 15 dargestellt /4/:

Das den Reaktor verlassende Reaktionsgemisch wurde über eine Ringleitung abgesaugt. Sein CO_2 -Gehalt wurde mit Hilfe eines CO_2 -Meßgerätes (Siemens Ultramat) auf einem Schreiber kontinuierlich mitgeschrieben.

Aus Sicherheitsgründen wurden über der CO -Gasflasche und über dem Reaktor jeweils ein Schüffler angebracht, die an ein CO -Warngerät (Fa. Auer) angeschlossen waren.

Der gesamte Reaktor wurde nach dem Aufbau mit Asbestschaum gegen Wärmeverluste isoliert.

5.6. Protokollierung und Normierung der Meßwerte

Das Programmsystem FIBSAS benötigt zur Versuchsauswertung eine Kennzeichnung der eingelesenen Meßwerte für das Temperatur- und Konzentrationsfeld bezüglich ihrer Position im Reaktor und ihrer Beschaffenheit (Temperatur oder Konzentration(en)). Ferner sollten zur einfachen Handhabung der Auswertung sämtliche versuchsspezifischen Größen (Versuchsnummer, Betriebsbedingungen, Reaktorabmessungen, gemessene Temperatur- und Konzen-

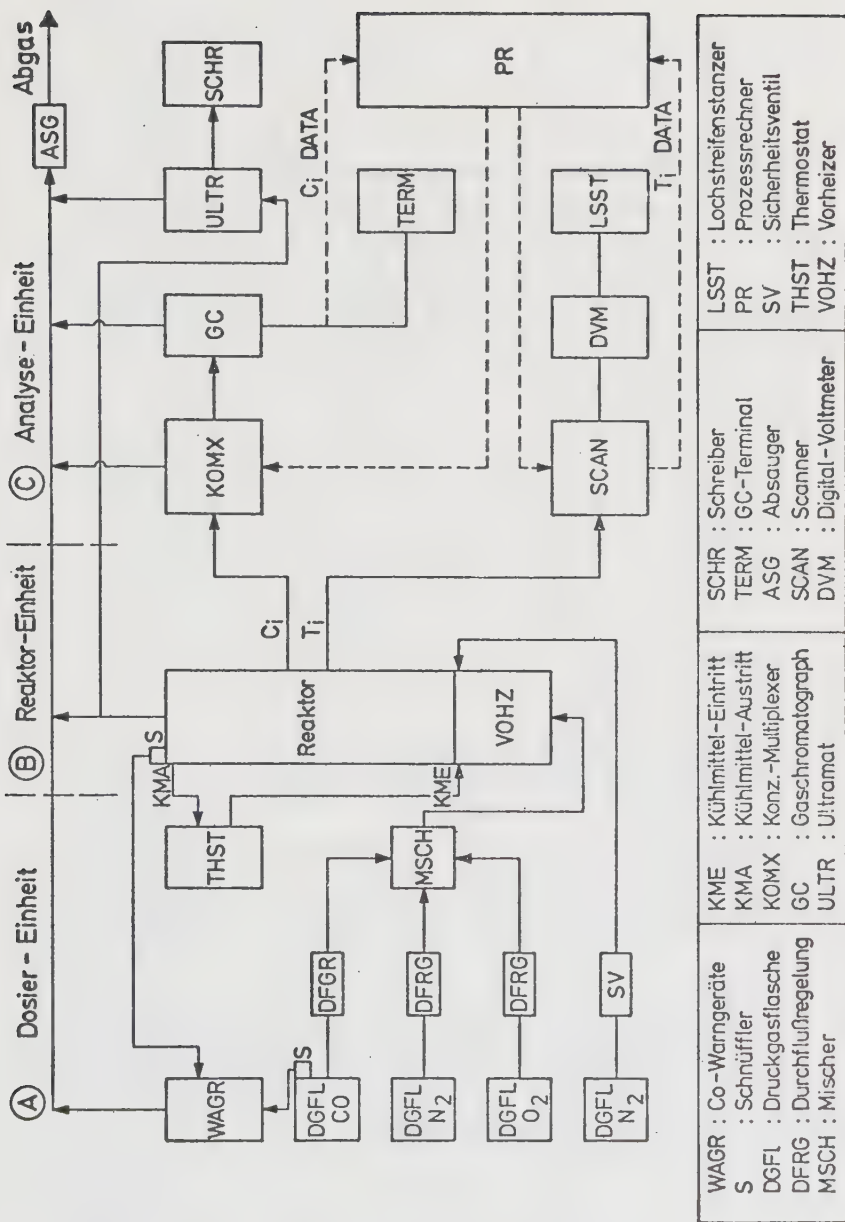


Abb. 15: Blockschema der gesamten Versuchsanlage

trationsfelder) auf einem einzigen Lochstreifen stehen.

Für jeden Versuch wurden über die Steuerung der Datenerfassung sämtliche Thermoelementspannungen (Gasttemperaturen, Eintrittstemperaturen, Wandtemperaturen) sowie die Anzeigen der Durchflußmeßgeräte nach aufsteigender Folge der Kanalnummern auf Lochstreifen gestanzt. Die Konzentrationsmessungen lagen als GC-Protokoll vor und mußten wie alle anderen notwendigen versuchsspezifischen Größen auf Lochkarten übertragen werden. Das Meßwertverarbeitungsprogramm TAPWT hatte u.a. die Aufgabe:

1. Umrechnung der über Lochstreifen eingelesenen Anzeigen von Thermoelementen bzw. Durchflußmeßgeräten in Temperaturen bzw. Durchflüsse mit Hilfe der auf File stehenden Regressionskoeffizienten; Einlesen der gemessenen Konzentrationen (Lochkarten).
2. Sortieren der Meßwerte nach ihrer Beschaffenheit (Gasttemperatur, Wandtemperatur, Durchfluß, Konzentration etc.).
3. Sortieren und kennzeichnen der Meßwerte für das Temperatur- und Konzentrationsfeld im Reaktor nach axialer Position, radialer Position, Komponente.
4. Erstellung eines kompletten Versuchsprotokolls.
5. Ausgabe aller versuchsspezifischen Größen auf Lochstreifen in zum System FIBSAS kompatibler Form.

Aus diesen Versuchsprotokollen (vgl. z.B. Abb.16, S.45-47) sind die Reaktorabmessungen, Geometrie und Eigenschaften der Schüttung, die Positionen der Meßfühler, Betriebsbedingungen und die gemessenen Temperatur- und Konzentrationsfelder zu entnehmen.

*

WÄRME-TRANSPORT IN SCHÜTZSCHICHTEN

*

REAKTORPLATZE 1.614 [M]
 DURCHMESSER 3.85 [M]

*

*** SCHÜTTUNG ***

*

MATERIAL 3% KUPFEROXID AUF SILIKA
 FORM KUGELN
 ABMESSUNGEN Ø 335 [M] DURCHMESSER
 WÄRMELEITFÄHIGKEIT Ø 130 [W/M.K]
 MITTLERE POROSITÄT Ø 42

*

*

*** BETRIEBESBEDINGUNGEN ***

*

MOLENBRUCHE EINTRITT

*

YNUL1,00 = .0168
 YNUL1,32 = .0211
 YNUL1,002 = .9018
 YNUL1,42 = .9621

*

EINTRITTSTEMPERATUR = 422.00 [K]
 WANDTEMPERATUR = 198.53 [K]
 GESAMTD RUCK = 138*+3 [PA]
 QUERSCHNITTSBELASTUNG = 4.4618 [KG/CM.S]

*

*

*

*** TEMPERATUR- UND KONZENTRATIONSFELD IM REAKTOR ***

*

*

MESSWERT R-POSITION R-POSITION KOMPONENTE

*

*

0.425850E+03	1	1	4
0.422563E+03	1	3	4
0.428667E+03	1	3	4
0.416012E+03	1	7	4
0.414113E+03	1	5	4
0.411271E+03	1	10	4
0.418262E+03	1	11	4
0.407548E+03	1	12	4
0.405658E+03	1	13	4

*

0.138200E-01	2	1	3
0.129200E-01	2	2	3
0.119200E-01	2	4	3
0.107200E-01	2	5	3
0.928300E-02	2	6	3
0.672200E-02	2	14	3

*

0.509192E+03	3	1	4
0.500623E+03	3	3	4
0.498297E+03	3	5	4
0.478245E+03	3	7	4
0.466609E+03	3	9	4
0.457711E+03	3	10	4
0.449669E+03	3	11	4
0.436945E+03	3	12	4
0.426988E+03	3	13	4

0	173270E-01	1	1	3
0	173270E-01	1	2	3
0	171730E-01	1	1	3
0	184130E-01	1	2	3
0	164730E-01	1	0	3
0	159730E-01	1	11	3
*				
0	442733E+33	3	1	4
0	430234E+33	3	2	4
0	431378E+33	3	3	4
0	427162E+33	3	1	4
0	424363E+33	3	1	4
0	417166E+33	3	10	4
0	414315E+33	3	11	4
0	412037E+33	3	11	4
0	408313E+33	3	13	4
*				
0	173270E-01	3	1	3
0	169270E-01	3	1	3
0	169270E-01	3	1	3
0	166730E-01	3	3	3
0	164370E-01	3	5	3
0	162730E-01	3	10	3
*				
0	414242E+33	3	1	4
0	413763E+33	3	3	4
0	411679E+33	3	5	4
0	409119E+33	3	7	4
0	408234E+33	3	2	4
0	407120E+33	3	14	4
0	406363E+33	3	11	4
0	405330E+33	3	12	4
0	403582E+33	3	13	4
*				
0	169000E-01	3	1	3
0	169000E-01	3	2	3
0	169270E-01	3	4	3
0	169000E-01	3	5	3
0	169030E-01	3	3	3
0	169200E-01	3	10	3
*				
0	405071E+33	3	1	4
0	405169E+33	3	3	4
0	404932E+33	3	5	4
0	404257E+33	3	7	4
0	404205E+33	3	9	4
0	404164E+33	3	10	4
0	403532E+33	3	11	4
0	403198E+33	3	12	4
0	402797E+33	3	13	4
*				
0	169000E-01	13	1	3
0	169000E-01	13	2	3
0	169000E-01	13	4	3
0	169230E-01	13	5	3
0	169000E-01	13	5	3
0	169000E-01	13	13	3
*				
0	403535E+33	11	1	4
0	403182E+33	11	3	4
0	403164E+33	11	5	4
0	402939E+33	11	7	4
0	402785E+33	11	9	4
0	403168E+33	11	10	4
0	402318E+33	11	11	4
0	402298E+33	11	11	4
0	401963E+33	11	13	4

*				
0.169030E-01	12	1	3	
0.169000E-01	12	2	3	
0.169000E-01	12	4	3	
0.169000E-01	12	5	3	
0.169000E-01	12	3	3	
0.169230E-01	12	10	3	

*

*

*

DIE POSITIONSKODIERUNG DER MESSWERTE ENTSPRICHT JEAELIS .

*

*

Z-POSITIONEN	R-POSITIONEN	KOMPONENTE
*		
1 : 0.192	1 : 0.01000	1 : CO
2 : 0.294	2 : 0.00400	2 : O2
3 : 0.456	3 : 0.00750	3 : CO2
4 : 0.559	4 : 0.00300	4 : TEMPERATUR
5 : 0.709	5 : 0.01200	
6 : 0.802	6 : 0.01250	
7 : 0.924	7 : 0.01300	
8 : 1.026	8 : 0.01500	
9 : 1.208	9 : 0.01750	
10 : 1.310	10 : 0.02000	
11 : 1.512	11 : 0.02125	
12 : 1.614	12 : 0.02250	
	13 : 0.02375	

6. Durchführung und Auswertung der Versuche

Liegt infolge von Modellschwäche eine formale Wechselwirkung zwischen kinetischen und Wärmetransportparametern vor, so ist zu erwarten, daß:

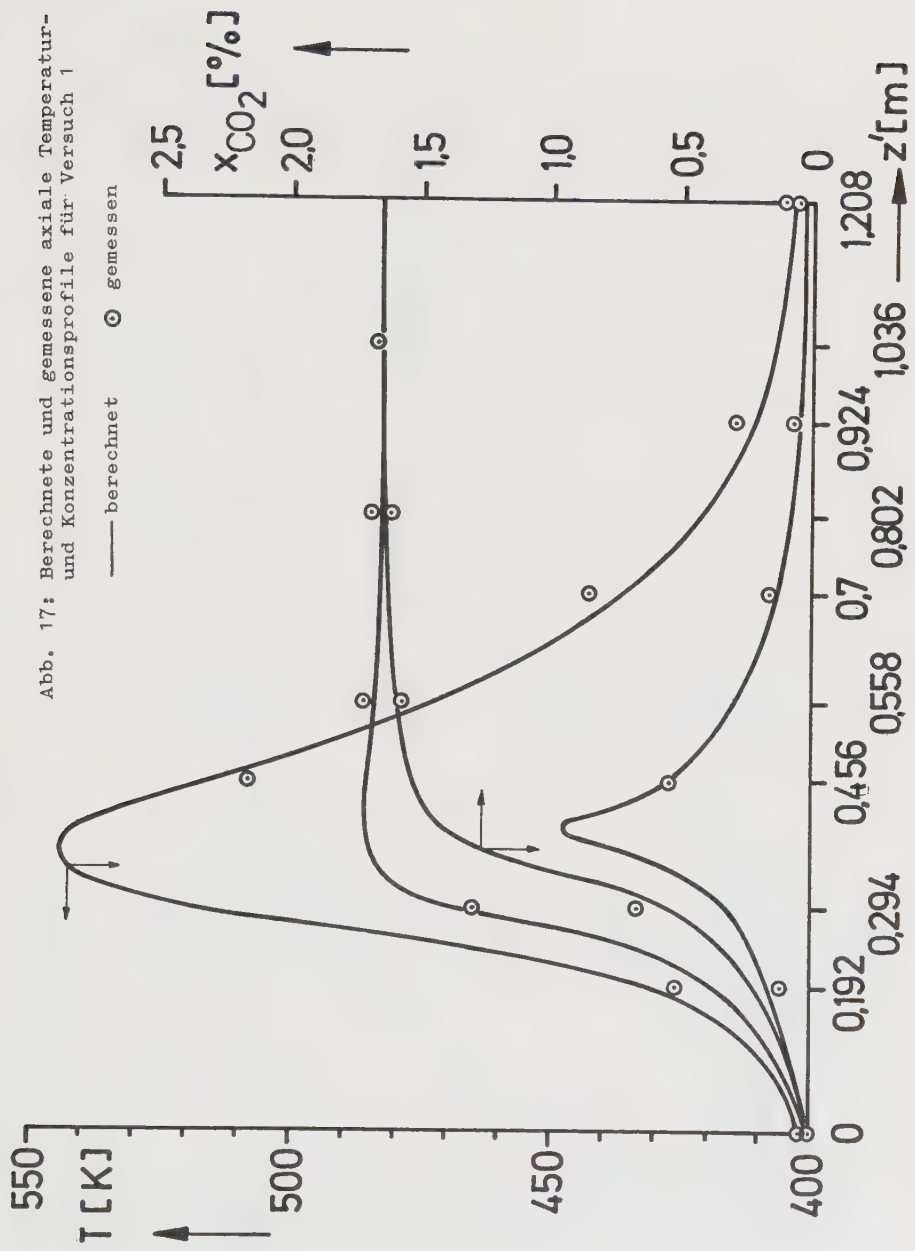
- 1) die Wärmetransportparameter bei gleichzeitiger chemischer Reaktion andere Werte annehmen als bei reinem Wärmetransport (unter sonst gleichen Betriebsbedingungen).
- 2) sowohl die kinetischen als auch die Wärmetransportparameter je nach der örtlichen Intensität der Reaktion ortsabhängig sein können.

Zur Untersuchung dieser Hypothesen wurden die Betriebsbedingungen für alle Versuche so eingestellt, daß der gesamte Reaktor in drei Zonen eingeteilt werden konnte:

- 1) Bereich dominierender Kinetik (vgl. Abb. 17, Meßstellen 1 bis 4).
- 2) Übergangsbereich mit nur schwachem kinetischem Einfluß (vgl. Abb. 17, Meßstellen 4 und 5).
- 3) Bereich reinen Wärmetransports (vgl. Abb. 17, Meßstellen 5 bis 9).

Diese Einteilung wird in Abb. 17 veranschaulicht. Die eingezeichneten Meßwerte für Temperaturen und Konzentrationen wurden jeweils in der Achse und an der äußersten radialen Position jeder Meßsonde gemessen. Die durchgezogenen Linien sind die entsprechenden, mit den optimalen Parameterwerten berechneten axialen Temperatur- und Konzentrationsverläufe (vgl. Kap. 6.3.2.1.).

Abb. 17: Berechnete und gemessene axiale Temperatur- und Konzentrationsprofile für Versuch 1



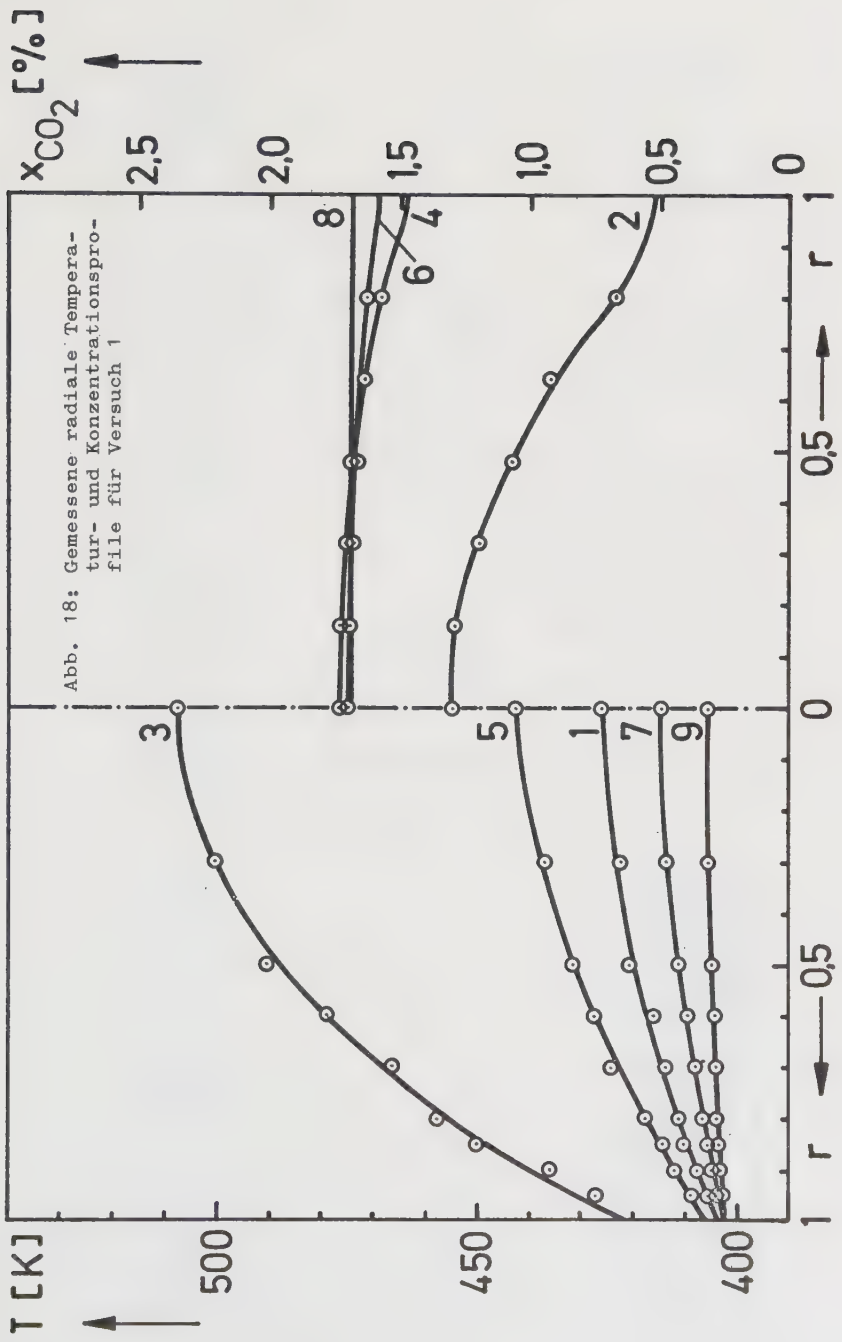
In Abb. 18 sind die entsprechenden, gemessenen radialen Temperatur- und Konzentrationsprofile dargestellt (Versuch 1). Die Zahlen an den Kurven entsprechen der Nummer der jeweiligen Meßstelle.

Die Querschnittsbelastung wurde bei fünf Versuchen im Bereich von ca. $0,25 \leq G \text{ (kg/m}^2, \text{ s)} \leq 0,6$ variiert. Die Betriebsbedingungen sowie die gemessenen Temperatur- und Konzentrationsfelder sind den Versuchsprotokollen (Versuch 1: Abb. 16, S. 45 - 47, Versuche 2 bis 5 auf den folgenden Seiten) zu entnehmen.

Zuerst werden zu jedem Versuch die effektiven Wärmetransportparameter, Λ und α_w , für reinen Wärmetransport durch Auswertung der gemessenen Temperaturprofile im Bereich 3 (s.o.) ermittelt (Kap. 6.1.). Dann wurde die optimale Kombination der Parameterwerte k_o , E_A , Λ und α_w berechnet für:

- 1) den Bereich dominierender Kinetik (Auswertung der gemessenen Temperatur- und Konzentrationsprofile der Meßstellen 1 bis 4).
- 2) den gesamten Reaktor (Auswertung aller Meßstellen).

Weiterhin wurde überprüft, inwieweit das mathematische Modell zur Korrektur unzureichender Modellierung der Kinetik auf die Wärmetransportparameter ausweicht. Die Ergebnisse sind in den Kapiteln 6.1. und 6.2. dargestellt.



MAERMECHANISCH TRANSPORT IN SCHUETTISCHICHTEN

REAKTORLAENGE 1.614 [M]
 DURCHMESSER 0.05 [M]

*** SCHUETTUNG ***

MATERIAL 38% KUPFEROXYD AUF SILIKA
 FORM KUGELN
 ABMESSUNGEN 0.305 [M] DURCHMESSER
 WÄRMEEITFÄHIGKEIT 0.428 [W/M K]
 MITTLERE POROSITÄT 0.42

*** BETRIEBSBEDINGUNGEN ***

MOLENBRUECHE EINTRITT

YNUL1,C0 = .0198
 YNUL1,C2 = .0532
 YNUL1,C02 = .0019
 YNUL1,C2 = .9270

EINTRITTSTEMPERATUR = 295.00 [K]
 WANDTEMPERATUR = 394.30 [K]
 GESAMTD RUCK = 130**3 [PA]
 QUERSCHNITTSBELASTUNG = 0.3542 [KG/CM,S]

*** TEMPERATUR- UND KONZENTRATIONSFELD IM REAKTOR ***

MESSWERT Z-POSITION R-POSITION KOMPONENTE

0.412039E+03	1	1	4
0.409932E+03	1	3	4
0.408871E+03	1	6	4
0.406544E+03	1	7	4
0.404790E+03	1	9	4
0.402742E+03	1	10	4
0.402029E+03	1	11	4
0.400297E+03	1	12	4
0.398700E+03	1	13	4
0.118000E-01	2	1	3
0.116000E-01	2	2	3
0.111000E-01	2	4	3
0.900000E-02	2	3	3
0.800000E-02	2	8	3
0.603000E-02	2	10	3
0.523575E+03	3	1	4
0.515773E+03	3	3	4
0.506185E+03	3	5	4
0.491287E+03	3	7	4
0.474394E+03	3	9	4
0.465534E+03	3	10	4
0.454296E+03	3	11	4
0.436782E+03	3	12	4
0.425199E+03	3	13	4

*			
0.202030E-01	1	1	3
0.201030E-01	1	1	3
0.200030E-01	1	4	3
0.200000E-01	1	3	3
0.195030E-01	1	3	3
0.186030E-01	1	13	3
*			
0.436100E+03	5	1	4
0.430677E+03	5	3	4
0.424130E+03	5	3	4
0.420370E+03	5	7	4
0.417593E+03	5	5	4
0.411542E+03	5	14	4
0.407963E+03	5	11	4
0.405743E+03	5	13	4
0.402000E+03	5	13	4
*			
0.193300E-01	6	1	3
0.193000E-01	6	2	3
0.192300E-01	6	4	3
0.191000E-01	6	3	3
0.189300E-01	6	3	3
0.186500E-01	6	13	3
*			
0.406161E+03	7	1	4
0.405207E+03	7	3	4
0.403344E+03	7	5	4
0.402107E+03	7	7	4
0.400689E+03	7	9	4
0.399351E+03	7	14	4
0.399307E+03	7	11	4
0.398485E+03	7	12	4
0.397140E+03	7	13	4
*			
0.190200E-01	8	1	3
0.190000E-01	8	2	3
0.190000E-01	9	4	3
0.190000E-01	8	3	3
0.189000E-01	8	3	3
0.187700E-01	8	14	3
*			
0.390773E+03	9	1	4
0.390451E+03	9	3	4
0.397995E+03	9	5	4
0.397544E+03	9	7	4
0.397575E+03	9	9	4
0.397170E+03	9	14	4
0.397020E+03	9	11	4
0.396716E+03	9	12	4
0.396526E+03	9	13	4
*			
0.190000E-01	13	1	3
0.190000E-01	13	2	3
0.190000E-01	13	4	3
0.190000E-01	13	3	3
0.190000E-01	13	8	3
0.190000E-01	13	13	3
*			
0.397154E+03	11	1	4
0.396957E+03	11	3	4
0.396633E+03	11	5	4
0.396603E+03	11	7	4
0.396601E+03	11	9	4
0.396180E+03	11	13	4
0.396220E+03	11	11	4
0.396219E+03	11	12	4
0.395952E+03	11	13	4

*			
0.190000E-01	12	1	3
0.190000E-01	12	2	3
0.190000E-01	12	4	3
0.190000E-01	12	5	3
0.190000E-01	12	9	3
0.190000E-01	12	13	3

*

*

*

DIE POSITIONSKODIERUNG DER MESSWERTE ENTSPRICHT JEWEILS

*

*

Z-POSITIONEN]	R-POSITIONEN]	KOMPONENTE
1 : 0.192	1 : 0.03000	1 : CO
2 : 0.294	2 : 0.00100	2 : O2
3 : 0.456	3 : 0.00750	3 : CO2
4 : 0.558	4 : 0.00300	4 : TEMPERATUR
5 : 0.700	5 : 0.31230	
6 : 0.802	6 : 0.01250	
7 : 0.924	7 : 0.01500	
8 : 1.026	8 : 0.31600	
9 : 1.208	9 : 0.01750	
10 : 1.310	10 : 0.02000	
11 : 1.512	11 : 0.02125	
12 : 1.614	12 : 0.02250	
	13 : 0.02375	

WÄRMETRANSPORT IN SCHÜTTTSCHICHTEN

REAKTORLÄNGE 1.614 [M]
 DURCHMESSER 0.05 [M]

*** SCHÜTTUNG ***

MATERIAL 34% KUPFEROXID AUF SILIKA
 FORM KUGELN
 ABMESSUNGEN 0.305 [M] DURCHMESSER
 WÄRMELEITFÄHIGKEIT 0.100 [W/M K]
 MITTLERE POROSITÄT 0.42

*** BETRIEBSBEDINGUNGEN ***

MOLENBRÜCHE EINTRITT

YNUL1,00 = .0130
 YNUL1,02 = .0432
 YNUL1,002 = .0010
 YNUL1,N2 = .9319

EINTRITTSTEMPERATUR = 433.00 [K]
 WANDTEMPERATUR = 431.81 [K]
 GESAMTD RUCK = 130*+3 [PA]
 QUERSCHNITTSBELASTUNG = 9.3931 [KG/CM²S]

*** TEMPERATUR- UND KONZENTRATIONSFELD IM REAKTOR ***

MESSWERT Z-POSITION R-POSITION KOMPONENTE

0.429317E+03	1	1	4
0.423032E+03	1	3	4
0.421471E+03	1	5	4
0.419598E+03	1	7	4
0.416107E+03	1	9	4
0.413173E+03	1	10	4
0.412429E+03	1	11	4
0.409321E+03	1	12	4
0.407070E+03	1	13	4
0.145700E-01	2	1	3
0.141100E-01	2	2	3
0.131370E-01	2	4	3
0.119700E-01	2	5	3
0.920200E-02	2	8	3
0.695000E-02	2	10	3
0.532064E+03	3	1	4
0.521195E+03	3	3	4
0.511312E+03	3	5	4
0.497696E+03	3	7	4
0.483131E+03	3	9	4
0.469128E+03	3	10	4
0.461513E+03	3	11	4
0.445967E+03	3	12	4
0.434634E+03	3	13	4

*			
0.194330E-01	4	1	3
0.194330E-01	5	1	3
0.193330E-01	5	1	3
0.192330E-01	1	5	3
0.190330E-01	5	5	3
0.179230E-01	1	13	3
*			
0.457732E+03	5	1	4
0.450815E+03	5	5	4
0.444233E+03	5	1	4
0.438360E+03	5	7	4
0.434302E+03	5	5	4
0.423530E+03	5	10	4
0.421083E+03	5	11	4
0.416011E+03	5	13	4
0.411972E+03	5	13	4
*			
0.192330E-01	5	1	3
0.192000E-01	5	2	3
0.191030E-01	5	4	3
0.191030E-01	5	5	3
0.188230E-01	5	5	3
0.186030E-01	5	11	3
*			
0.421736E+03	7	1	4
0.420136E+03	7	5	4
0.417049E+03	7	5	4
0.414135E+03	7	7	4
0.411995E+03	7	9	4
0.410552E+03	7	10	4
0.409799E+03	7	11	4
0.400266E+03	7	12	4
0.405729E+03	7	13	4
*			
0.191030E-01	3	1	3
0.191030E-01	3	5	3
0.191030E-01	3	4	3
0.191030E-01	3	5	3
0.190030E-01	3	5	3
0.169230E-01	3	14	3
*			
0.400566E+03	9	1	4
0.400233E+03	9	5	4
0.407510E+03	9	5	4
0.400022E+03	9	7	4
0.406220E+03	9	9	4
0.405617E+03	9	10	4
0.405373E+03	9	11	4
0.404736E+03	9	12	4
0.404340E+03	9	13	4
*			
0.191030E-01	10	1	3
0.191030E-01	10	2	3
0.191030E-01	10	4	3
0.191030E-01	10	5	3
0.191030E-01	10	5	3
0.191030E-01	10	10	3
*			
0.405156E+03	11	1	4
0.404864E+03	11	5	4
0.404514E+03	11	5	4
0.404340E+03	11	7	4
0.404259E+03	11	9	4
0.403861E+03	11	10	4
0.403752E+03	11	11	4
0.403650E+03	11	12	4
0.403372E+03	11	13	4

* 0 191230E-01	12	1	3
0 191230E-01	12	2	3
0 191230E-01	12	4	3
0 191230E-01	12	5	3
0 191230E-01	12	6	3
0 191230E-01	12	12	3

*

*

*

DIE POSITIONSKODIERUNG DER MESSAGE-PT. ENTSPRICHT JEWEILS

*

*

Z-POSITIONEN	R-POSITIONEN	KOMPONENTE
* 1 : 0.192	1 : 0.07300	1 : 10
2 : 0.294	2 : 0.00400	2 : 02
3 : 0.456	3 : 0.00750	3 : 00
4 : 0.559	4 : 0.00900	4 : TEMPERATUR
5 : 0.700	5 : 0.01200	
6 : 0.802	6 : 0.01250	
7 : 0.924	7 : 0.01300	
8 : 1.026	8 : 0.01500	
9 : 1.209	9 : 0.01750	
10 : 1.310	10 : 0.02000	
11 : 1.512	11 : 0.02125	
12 : 1.614	12 : 0.02250	
	13 : 0.02375	

WÄRME TRANSPORT IN SCHÜTTTSCHICHTEN

REAKTORLÄNGE 1.614 [CM]
 DURCHMESSER 0.05 [CM]

*** SCHÜTTUNG ***

MATERIAL 37% KUPFEROXID AUF SILIKA
 FORM KUGELN
 ABMESSUNGEN 0.005 [CM] DURCHMESSER
 WÄRMELEITFÄHIGKEIT 0.400 [W/M K]
 MITTLERE POROSITÄT 0.42

*** BETRIEBSBEDINGUNGEN ***

MOLENBRÜCHE EINTRITT

YNUL,00 = .0216
 YNUL,02 = .0471
 YNUL,02 = .0010
 YNUL,12 = .0234

EINTRITTSTEMPERATUR = 393.50 [K]
 WANDTEMPERATUR = 391.05 [K]
 GESAMTDRUCK = 100*+3 [PA]
 QUERSCHNITTSLASTUNG = 0.2643 [KG/CM.S]

*** TEMPERATUR- UND KONZENTRATIONSFELD IM REAKTOR ***

MESSWERT	Z-POSITION	R-POSITION	KOMPONENTE
----------	------------	------------	------------

0.407883E+03	1	1	4
0.405846E+03	1	3	4
0.404177E+03	1	5	4
0.402154E+03	1	7	4
0.400714E+03	1	9	4
0.399318E+03	1	10	4
0.398024E+03	1	11	4
0.396398E+03	1	12	4
0.394769E+03	1	13	4
0.149000E-01	2	1	3
0.143138E-01	2	2	3
0.127000E-01	2	4	3
0.120330E-01	2	5	3
0.105030E-01	2	8	3
0.960300E-02	2	14	3
0.520182E+03	3	1	4
0.518651E+03	3	3	4
0.518156E+03	3	5	4
0.492225E+03	3	7	4
0.475192E+03	3	9	4
0.466626E+03	3	10	4
0.455154E+03	3	11	4
0.434561E+03	3	12	4
0.423528E+03	3	13	4

*			
0.252000E-01	1	1	3
0.250000E-01	1	2	3
0.247000E-01	1	4	3
0.244000E-01	1	5	3
0.239000E-01	1	9	3
0.229000E-01	1	10	3
*			
0.418118E+03	5	1	4
0.414179E+03	5	3	4
0.410112E+03	5	5	4
0.400091E+03	5	7	4
0.406907E+03	5	9	4
0.402300E+03	5	10	4
0.400361E+03	5	11	4
0.398211E+03	5	12	4
0.396125E+03	5	13	4
*			
0.240000E-01	6	1	3
0.240000E-01	6	2	3
0.240000E-01	6	4	3
0.238000E-01	6	5	3
0.237000E-01	6	6	3
0.236000E-01	6	10	3
*			
0.397168E+03	7	1	4
0.396681E+03	7	3	4
0.395833E+03	7	5	4
0.395254E+03	7	7	4
0.394915E+03	7	9	4
0.394197E+03	7	10	4
0.393960E+03	7	11	4
0.393538E+03	7	12	4
0.392661E+03	7	13	4
*			
0.238000E-01	9	1	3
0.238000E-01	9	2	3
0.238000E-01	9	4	3
0.238000E-01	9	5	3
0.238000E-01	9	6	3
0.238000E-01	9	10	3
*			
0.394130E+03	9	1	4
0.393968E+03	9	3	4
0.393538E+03	9	5	4
0.393312E+03	9	7	4
0.393110E+03	9	9	4
0.393123E+03	9	10	4
0.392968E+03	9	11	4
0.392872E+03	9	12	4
0.392746E+03	9	13	4
*			
0.239000E-01	10	1	3
0.239000E-01	10	2	3
0.239000E-01	10	4	3
0.239000E-01	10	5	3
0.239000E-01	10	6	3
0.239000E-01	10	10	3
*			
0.393141E+03	11	1	4
0.393063E+03	11	3	4
0.392968E+03	11	5	4
0.392830E+03	11	7	4
0.392784E+03	11	9	4
0.392581E+03	11	10	4
0.392538E+03	11	11	4
0.392179E+03	11	12	4
0.392136E+03	11	13	4

*			
0.239730E-01	12	1	3
0.239730E-01	12	2	3
0.239730E-01	12	3	3
0.239730E-31	12	4	3
0.239730E-01	12	5	3
0.239730E-31	12	13	3

*

*

DIE POSITIONSKODIERUNG DER MESSWERT- ENTSPRICHT JEWEILS

*

*

Z-POSITIONEN	R-POSITIONEN	KOMPONENTE
1 : 0.192	1 : 0.0300	1 : 00
2 : 0.294	2 : 0.0310	2 : 02
3 : 0.456	3 : 0.0370	3 : 002
4 : 0.559	4 : 0.0390	4 : TEMPERATUR
5 : 0.703	5 : 0.0120	
6 : 0.902	6 : 0.0120	
7 : 0.924	7 : 0.0130	
8 : 1.026	8 : 0.0150	
9 : 1.208	9 : 0.0170	
10 : 1.310	10 : 0.0200	
11 : 1.512	11 : 0.02125	
12 : 1.614	12 : 0.02250	
	13 : 0.02375	

WÄRMELEITFÄHIGKEIT IN SCHÜTTSCHICHTEN

REAKTORLÄNGE 1.614 [M]
 DURCHMESSER 3.05 [M]

*** SCHÜTTUNG ***

MATERIAL 33% KUPFEROXID AUF SILIKA
 FORM KUGELN
 ABMESSUNGEN Ø 185 [M] DURCHMESSER
 WÄRMELEITFÄHIGKEIT Ø 188 [W/M K]
 MITTLERE POROSITÄT Ø 12

*** BETRIEBSBEDINGUNGEN ***

MÖLLENBRÜCHE EINTRITT

YNUL,00 = .0215
 YNUL,02 = .0272
 YNUL,002 = .0013
 YNUL,42 = .9512

EINTRITTSTEMPERATUR = 399.08 [K]
 WANDTEMPERATUR = 395.05 [K]
 GESAMTDROCK = 100*+3 [PA]
 QUERSCHNITTSBELASTUNG = 0.5228 [KG/CM² S]

*** TEMPERATUR- UND KONZENTRATIONSFELD IM REAKTOR ***

MESSWERT Z-POSITION R-POSITION KOMPONENTE

0.411677E+03	1	1	4
0.410017E+03	1	5	4
0.400919E+03	1	5	4
0.407170E+03	1	7	4
0.405713E+03	1	9	4
0.404250E+03	1	10	4
0.403361E+03	1	11	4
0.401990E+03	1	12	4
0.400395E+03	1	13	4
0.940000E-02	2	1	3
0.920000E-02	2	2	3
0.790000E-02	2	4	3
0.730000E-02	2	5	3
0.630000E-02	2	9	3
0.560000E-02	2	10	3
0.542000E+03	3	1	4
0.530207E+03	3	5	4
0.513306E+03	3	5	4
0.495740E+03	3	7	4
0.483515E+03	3	7	4
0.464691E+03	3	10	4
0.455931E+03	3	11	4
0.439119E+03	3	12	4
0.427765E+03	3	13	4

*			
0.214300E-01	4	1	3
0.213300E-01	5	1	3
0.210300E-01	5	1	3
0.203300E-01	5	3	3
0.196300E-01	5	3	3
0.178300E-01	4	14	3
*			
0.479323E+03	5	1	4
0.469294E+03	5	3	4
0.450090E+03	5	3	4
0.450090E+03	5	7	4
0.442940E+03	5	9	4
0.420134E+03	5	14	4
0.423802E+03	5	11	4
0.418379E+03	5	12	4
0.411570E+03	5	13	4
*			
0.209200E-01	6	1	3
0.209200E-01	5	2	3
0.200230E-01	5	4	3
0.206000E-01	5	3	3
0.204200E-01	5	3	3
0.200230E-01	5	13	3
*			
0.425123E+03	7	1	4
0.422842E+03	7	3	4
0.417714E+03	7	5	4
0.414270E+03	7	7	4
0.411077E+03	7	3	4
0.400774E+03	7	10	4
0.406750E+03	7	11	4
0.404943E+03	7	12	4
0.401812E+03	7	13	4
*			
0.202200E-01	3	1	3
0.202200E-01	3	2	3
0.202200E-01	3	4	3
0.202200E-01	3	5	3
0.201000E-01	3	3	3
0.200300E-01	3	14	3
*			
0.404175E+03	9	1	4
0.403869E+03	9	3	4
0.402812E+03	9	5	4
0.401832E+03	9	7	4
0.401636E+03	9	9	4
0.400138E+03	9	14	4
0.400396E+03	9	11	4
0.399690E+03	9	12	4
0.399062E+03	9	13	4
*			
0.201000E-01	14	1	3
0.201000E-01	14	2	3
0.201000E-01	14	4	3
0.201000E-01	14	5	3
0.201000E-01	14	3	3
0.201000E-01	14	14	3
*			
0.399814E+03	11	1	4
0.399145E+03	11	3	4
0.399234E+03	11	5	4
0.398873E+03	11	7	4
0.399636E+03	11	9	4
0.399225E+03	11	14	4
0.399193E+03	11	11	4
0.397958E+03	11	12	4
0.397843E+03	11	13	4

* 0.201200E-01	12	1	3
0.201200E-01	12	2	3
0.201200E-01	12	4	3
0.201200E-01	12	5	3
0.201200E-01	12	6	3
0.201200E-01	12	10	3

*

*

DIE POSITIONSKOPIERUNG DER MESSART ENTSPRICHT JEWEILS

*

* Z-POSITION[MM]	R-POSITION[MM]	KOMPONENTE
1 : 0.192	1 : 0.03700	1 : CO
2 : 0.294	2 : 0.00400	2 : O2
3 : 0.456	3 : 0.03750	3 : CO2
4 : 0.550	4 : 0.00000	4 : TEMPERATUR
5 : 0.700	5 : 0.01200	
6 : 0.900	6 : 0.01200	
7 : 0.924	7 : 0.01300	
8 : 1.026	8 : 0.01600	
9 : 1.200	9 : 0.01750	
10 : 1.310	10 : 0.02700	
11 : 1.512	11 : 0.02125	
12 : 1.610	12 : 0.02250	
	13 : 0.02375	

6.1. Wärmetransport ohne chemische Reaktion

6.1.1. Überblick über bisherige Ergebnisse

Hinsichtlich reinen Wärmetransports in Schüttschichten konnte mit den ermittelten Regressionen (vgl. z.B. /12, 20/) für die effektive Wärmeleitfähigkeit die Realität genügend genau wiedergegeben werden. Die Gründe hierfür sind sowohl physikalischer als auch meßtechnischer Natur. Die effektive Wärmeleitfähigkeit beschreibt als integraler Mittelwert die Vorgänge in einem relativ homogenen Kernbereich der Schüttung, in dem ein meßtechnisch leicht erfaßbares Temperaturprofil zur Auswertung zur Verfügung steht. Dieser Parameter läßt sich bei geeigneter Meßtechnik (s. /12/) unabhängig von Wandeinflüssen ermitteln.

Eine ausführliche Diskussion bisheriger Ergebnisse ist in /12/ nachzulesen.

Der Wandwärmeübergangskoeffizient dagegen ist ein Maß für die Kopplung des Systems mit der Umgebung (Randbedingung). Dieser Parameter soll die Verhältnisse in einem kleinen, inhomogenen Wandbereich wiedergeben, der meßtechnisch nicht zugänglich ist und dessen Geometrie und Hydrodynamik sich von System zu System erheblich ändern können. Die bisher durchgeführten Untersuchungen zeigen daher bereits für reinen Wärmetransport je nach Meß- und Auswertetechnik starke Streuungen.

In /13/ ist eine ausführliche Diskussion bisheriger Ergebnisse, in /9/ die kritische Beurteilung verwendeter Meß- und Auswertetechniken nachzulesen.

6.1.2. Vorgehensweise bei der Ermittlung der effektiven Wärmetransportparameter

Aufgrund der Einstellung der Betriebsbedingungen und der Besonderheiten der mathematischen Auswertung (vgl. Kap. 3.6.) konnten die Wärmetransportparameter mit und ohne chemische Reaktion aus den gleichen Versuchen berechnet werden.

Als Startprofile wurden die mit den Meßebenen 5 gemessenen Temperaturprofile eingelesen. Durch Freigabe der Parameter RLAM und RALF (vgl. Kap. 3.6.) zur Optimierung wurde das mathematische Modell an die mit den Meßebenen 7 und 9 gemessenen Temperaturprofile angepasst. Die Güte dieser Parameteranpassung ist in Abb. 19 ersichtlich, die mittlere Abweichung zwischen gemessenen und berechneten Temperaturen beträgt ca. 0,7 K.

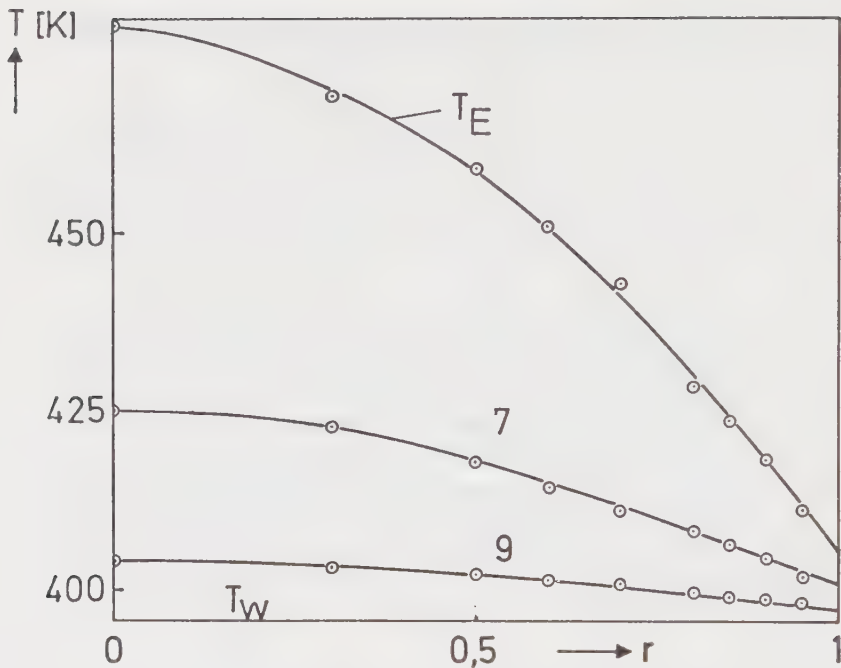


Abb. 19: Gemessene und berechnete radiale Temperaturprofile für reinen Wärmetransport

T_E : Eintrittstemperaturprofil (als Startprofil vorgegeben)

— gemessen, $\circ$ berechnet mit optimalen Parameterwerten

Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, daß im Bereich der zur Auswertung herangezogenen Temperaturprofile keine hydrodynamischen und thermischen Einlaufvorgänge mehr vorliegen. Außerdem brauchen hinsichtlich des Temperaturfeldes am Eintritt keine mehr oder weniger idealen Annahmen getroffen zu werden (z.B. ebenes Temperaturprofil, Rechteckverteilung etc.).

Betrachtet man z.B. die Abkühlung eines heißen Gasstroms (Temperatur T_0) in einer durch die Wand gekühlten Schütttschicht (Wandtemperatur T_w), so nimmt man i.a. als Randbedingung am Eintritt an:

$$T(r, z) = T_0 = \text{const. für } z = 0, 0 \leq r \leq 1 \quad (6)$$

Abb. 20 zeigt tatsächlich gemessene Eintrittstemperaturprofile für einen solchen Fall.

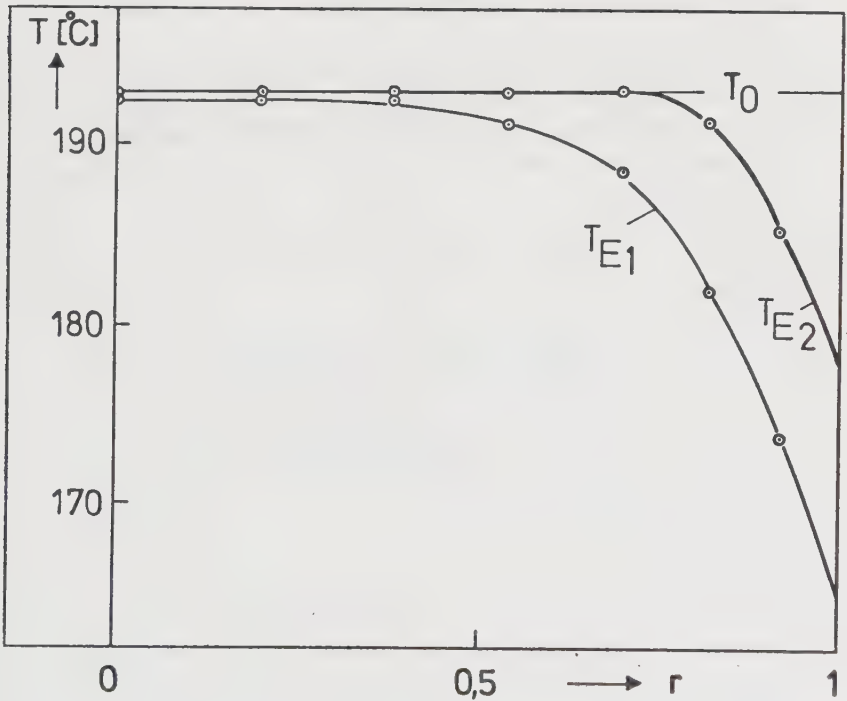


Abb. 20: Gemessene radiale Temperaturprofile am Eintritt in eine Schütttschicht für:

$$T_0 = 193^{\circ}\text{C}, T_w = 62^{\circ}\text{C}$$

$$TE_1: G = 0,1 \text{ (kg/m}^2\text{s)}, TE_2: G = 0,5 \text{ (kg/m}^2\text{s)}$$

Man erkennt eine deutliche Rückkopplung der kälteren Wand auf den Feed, die mit abnehmender Querschnittsbelastung zunimmt und vom Wandbereich bis zur Achse hineinreichen kann. Dies Phänomen ist ausführlich in /19/ diskutiert; hier wurde sowohl meßtechnisch als auch rechnerisch belegt, daß die Annahme eines ebenen Temperaturprofils am Eintritt zu erheblichen Fehlern führen kann.

6.1.3. Ergebnisse der Auswertung

In den Abbn. 21 und 22 sind die aus den Versuchen 1 bis 5 durch Parameteranpassung (RLAM, RALF) ermittelten Wärmetransportparameter als Funktion der mit dem Partikeldurchmesser und der aufs Leerrohr bezogenen Strömungsgeschwindigkeit gebildeten Peclet-Zahl, Pe_p , dargestellt.

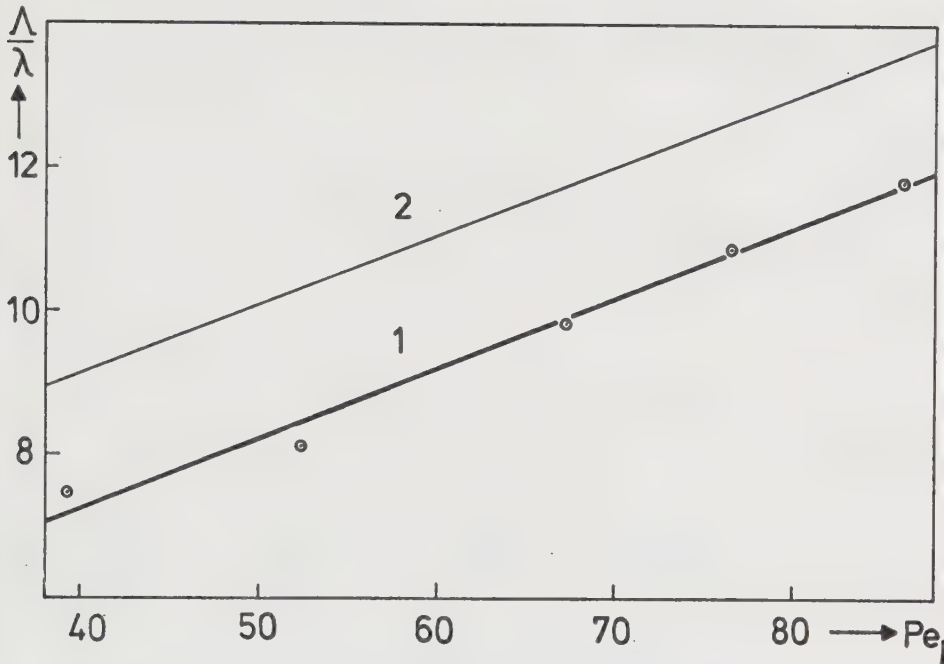


Abb. 21: Dimensionslose effektive Wärmeleitfähigkeit Λ
als Funktion der Peclet-Zahl Pe_p

1: berechnet aus den Versuchen 1 bis 5

2: berechnet nach /7/

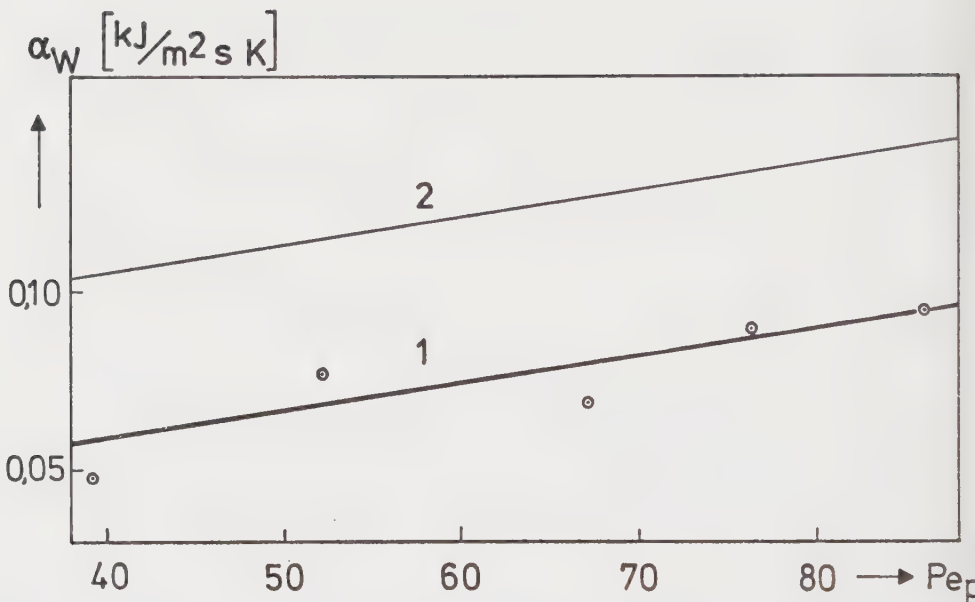


Abb. 22: Effektiver Wandwärmeübergangskoeffizient α_w als Funktion der Peclet-Zahl Pe_p

1: berechnet aus den Versuchen 1 bis 5

2: berechnet nach /7/

Sowohl Λ als auch α_w liegen niedriger als die nach /7/ (für α_w ohne Längenkorrektur, vgl. /9/) berechneten Werte, zeigen jedoch im untersuchten Strömungsbereich die gleiche Abhängigkeit von der Pe_p -Zahl. Sie unterscheiden sich also offenbar in den stationären Anteilen (Anteil der nichtdurchströmten Schüttung) von den in /7/ angegebenen Korrelationsbeziehungen. Eine mögliche Ursache für die Abweichung von Λ könnte das in dieser Schüttung vorliegende Partikel-/Reaktordurchmesserverhältnis ($d_p/d_t = 0,10$) sein, das

außerhalb des in der Arbeit /12/ untersuchten Bereichs liegt. Auf dieser Arbeit aber basieren die in /7/ angegebenen Berechnungsgrundlagen für die effektive Wärmeleitfähigkeit.

Die in diesem System vorliegende Schüttung ist nur bedingt als Zufallsschüttung anzusehen, da bei diesem d_p/d_t -Verhältnis der Wandeinfluß bis in die Rohrachse hineinreicht (vgl. Kap. 4.2. und /15/). Hinsichtlich der Abweichung von α_w von /7/ sei auf Kap. 6.1.1. verwiesen.

Im Bereich niedriger Pe_p -Zahlen tritt eine größere Streuung sowohl in Λ als auch in α_w auf, wobei deren Abweichungen jeweils gegenläufig sind. Hier kann das mathematische Modell offensichtlich nicht mehr exakt zwischen den beiden Parametern unterscheiden, da die der Auswertung zur Verfügung stehenden Temperaturgradienten nur noch gering sind (vgl. Versuchsprotokolle).

Das Unterprogramm WTRAPA zur Berechnung der aktuellen Werte der Wärmetransportparameter wurde nach den errechneten Werten korrigiert, so daß die zur Optimierung freizugebenden Korrekturparameter, RLAM und RALF, wiederum direkt den Unterschied in den Wärmetransportparametern mit und ohne chemische Reaktion im gleichen System angaben ($RLAM = RALF = 1$: reiner Wärmetransport).

6.2. Wärmetransport und chemische Reaktion

Will man sowohl die Wärmetransport- als auch die kinetischen Parameter für die Anpassung an integrale Meßdaten simultan zur Optimierung freigeben, benötigt man bereits gute Startwerte für diese Parameter. Ansonsten besteht bei solch komplexen Zielfunktionen und der Wechselwirkung zwischen Kinetik und Wärmetransport die Gefahr, daß die Berechnung zu sinnlosen Parameterkombinationen führt.

Da zum einen den numerischen Werten der Wärmetransportparameter engere Grenzen gesetzt sind als den möglichen Wertekombinationen effektiver kinetischer Parameter, zum anderen die kinetischen Parameter größeren Einfluß auf das Gesamtgeschehen im Reaktor haben, wurden für einen ausgewählten Versuch zuerst die Startwerte für die kinetischen Parameter ermittelt.

Zur Beschaffung optimaler Startwerte für die kinetischen Parameter, k_o und E_A , wurde Versuch 3 ausgewählt. Da in diesem Versuch die höchste Querschnittsbelastung vorlag, war hier der geringste Einfluß heterogener Effekte (wie z.B. Wärme- und Stofftransport Fluid - Partikel) zu erwarten. Außerdem ist der stationäre Anteil (vgl. Kap. 6.1.) am radialen Wärmetransport am niedrigsten. Unter Beibehaltung der für reinen Wärmetransport ermittelten Parameter Λ und Q_w ($RLAM = RALF = 1$) wurden die kinetischen Parameter zur Anpassung an den Bereich dominierender Kinetik (Meßebene 1 bis 4) freigegeben.

Am Optimum ergaben sich die Werte:

$$k_o = 0,18711 \cdot 10^{10} \left(\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ s}} \right), \quad E_A = 0,870149 \cdot 10^8 \left(\frac{\text{J}}{\text{kmol}} \right)$$

6.2.1. Ermittlung optimaler Parameterwerte für den Bereich dominierender Kinetik

Mit den o.g. Startwerten und $RLAM = 1 = RALF$ als Startwerten für die Wärmetransportparameter wurden nun alle 4 Parameter zur Anpassung an die Meßwerte freigegeben. Die optimalen Parameterwerte errechneten sich zu:

$$k_o = 0,188253 \cdot 10^{10}, E_A = 0,870156 \cdot 10^8, RLAM = 1,24229, RALF = 1,23915 \quad (7)$$

Der Wert der Zielfunktion am Optimum betrug:

$$Z = 0,3813 \cdot 10^3$$

Unter Berücksichtigung der Anzahl und der Gewichtung der Meßwerte bedeutet dies eine mittlere Abweichung zwischen gemessenen und berechneten Werten von:

$$\bar{T} = 3,4 \text{ K} \quad , \quad \bar{X}_{CO_2} = 0,12 \%$$

Die gemessenen und berechneten Temperatur- und Konzentrationsprofile für den Bereich dominierender Kinetik (Meßebenen 1 bis 4) sind in Abb. 23 dargestellt.

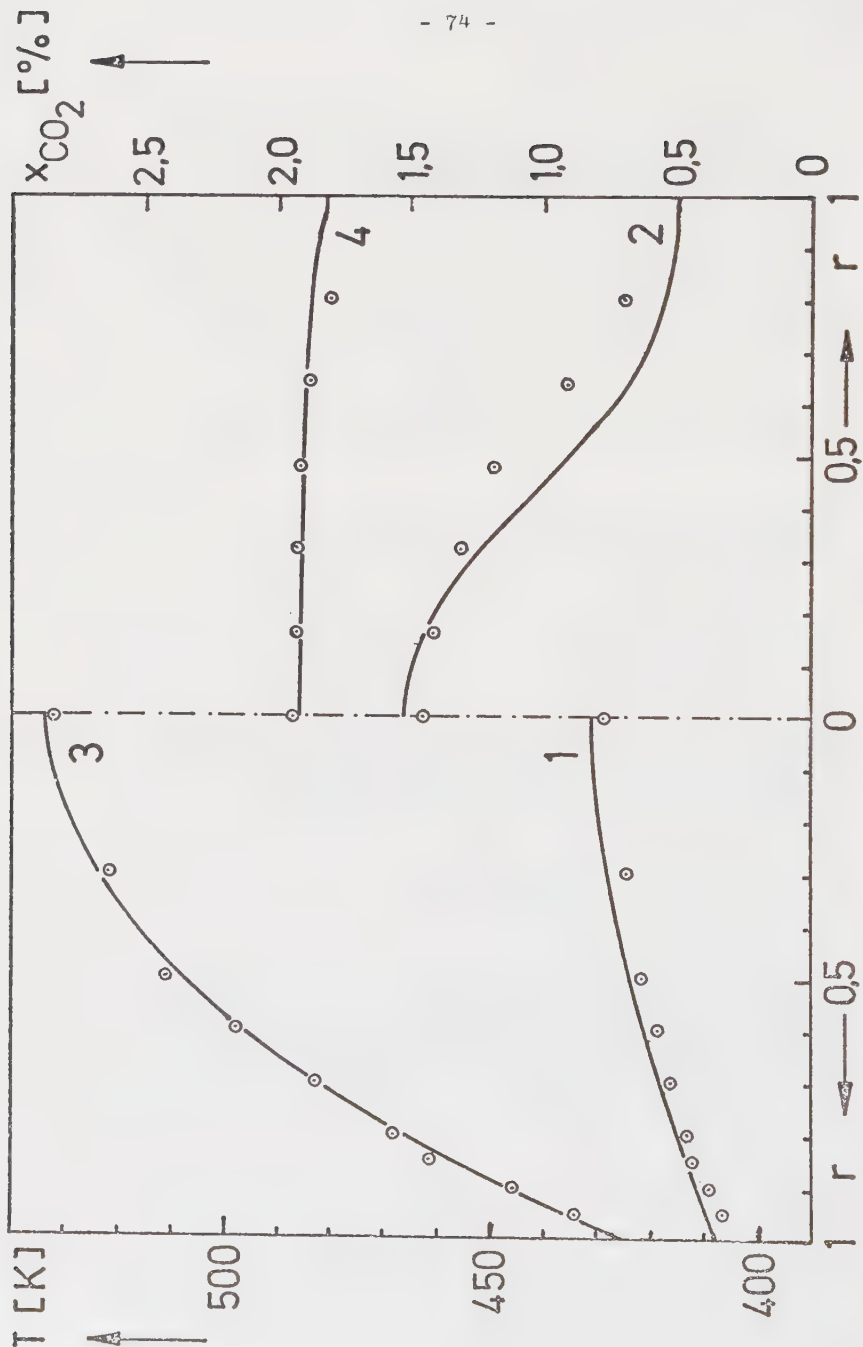


Abb. 23: Berechnete und gemessene radiale Temperatur- und Konzentrationsprofile für den Bereich dominierender Kinetik (Versuch 3)
 — berechnet mit den Parameterwerten (7), $\circ$ gemessen

Mit den Startwerten (7) wurde nun eine Parameteranpassung für die anderen Versuche durchgeführt; die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt *).

Tab. 1: Optimale Parameterwerte für alle Versuche (Bereich dominierender Kinetik)

Vers. Nr.	4	2	1	5	3
$k_o \left(\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ s}} \right) \cdot 10^{-10}$	0,205421	0,183077	0,188229	0,174618	0,188253
$E_A \text{ (J/kmol)} \cdot 10^{-8}$	0,889156	0,873695	0,870804	0,864558	0,870156
RLAM	1,03928	1,09177	1,20309	1,33017	1,24229
RALF	1,26893	1,39432	1,34982	1,68787	1,23915
$Z \cdot 10^{-3}$	1,87	0,854	0,3653	0,6642	0,3813

Man erkennt, daß alle Wärmetransportparameter höher liegen als bei reinem Wärmetransport. Weitergehende Interpretationen des Wechselspiels Wärmetransport - Kinetik erlaubt diese Tabelle noch nicht; hierzu sind noch weitere Untersuchungen notwendig.

Die deutlich höhere Zielfunktion in Versuch 4 und 2 (schlechtere Anpassung) läßt vermuten, daß mit abnehmenden Querschnittsbelastungen noch Effekte zum Tragen kommen, die durch die formale quantitative Anpassung der Parameter immer weniger kompensierbar sind (heterogene Effekte).

*) Anm.: In allen Tabellen sind die Versuche nach ansteigender Querschnittsbelastung geordnet.

6.2.2. Wechselwirkungen zwischen Wärmetransport und Kinetik

Um zu untersuchen, wie sich unzureichende Annahmen hinsichtlich der Kinetik formal auf die Berechnung der Wärmetransportparameter auswirken können, wurden zwei Auswerteserien durchgeführt. Zuerst wurden die für den Versuch mit der größten Querschnittsbelastung (Versuch 3) ermittelten optimalen Korrekturfaktoren zu den effektiven Wärmetransportparametern für alle anderen Versuche beibehalten und nur die effektiven kinetischen Parameter zur Anpassung an die Meßwerte freigegeben. Das Ergebnis ist in Tab. 2 dargestellt.

Die Abweichungen in den kinetischen Parametern erscheinen sehr gering ($\Delta_{\max} k_o \approx \pm 4 \%$, $\Delta_{\max} E_A \approx \pm 1,7 \%$), berechnet man jedoch nach Gl. (3) die effektive Geschwindigkeitskonstante, k_{eff} , für jeden Versuch, ergibt sich z.B. für 400 K ein $\Delta_{\max} k_{\text{eff}} \approx 61 \%$ infolge der stark nichtlinearen Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie.

Tab. 2: Optimale kinetische Parameter für RLAM = 1.24229, RALF = 1.23915

Vers.-Nr.	$k_o \cdot 10^{-10}$	$E_A \cdot 10^{-8}$	$k_{\text{eff}} \cdot 10^3$	$Z \cdot 10^{-3}$
4	0,190323	0,885407	5,23	2,648
2	0,188003	0,874034	7,27	0,938
1	0,189852	0,870981	8,04	0,3815
5	0,195313	0,870363	8,43	1,096
$\pm \Delta_{\max}$	4 %	1,7 %	61,2 %	

Man erkennt, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit mit sinkender Querschnittsbelastung geringer wird. Das läßt darauf schließen, daß die effektive Reaktionsgeschwindigkeit von Stofftransportmechanismen Fluid - Partikel beeinflußt wird.

Betrachtet man nun die in Versuch 3 berechneten kinetischen Parameter als repräsentativ für alle anderen Versuche und führt eine Anpassung an die Meßwerte durch Freigabe der Korrekturfaktoren RLAM und RALF zur Optimierung durch, ergeben sich die in Tab. 3 dargestellten Parameterkombinationen:

Tab. 3: Optimale Werte für RLAM und RALF bei
 $k_0 = 0,18711 \cdot 10^{10}$, $EA = 0,870149 \cdot 10^8$

Vers.-Nr.	RLAM	RALF	$Z \cdot 10^{-3}$
4	2,29046	3,44375	20,04
2	1,59546	2,0546	1,827
1	1,24639	1,48638	0,4473
5	1,11771	1,33431	1,679

Wie zu erwarten, steigen die Wärmetransportparameter mit sinkender Querschnittsbelastung stetig an. Auf diese Weise korrigiert das mathematische Modell die zu hoch vorgegebenen kinetischen Parameter. Dieser Effekt ist für die niedrigste Querschnittsbelastung am stärksten ausgeprägt. Der Anstieg der Zielfunktion um das ca. 13-fache in Versuch 4 zeigt, daß hier die kinetischen Einflüsse durch Anpassung der Wärmetransportparameter allerdings nur noch bedingt kompensierbar sind.

6.2.3. Parameteranpassung an das komplette Temperatur- und Konzentrationsfeld

Mit den Startwerten (7) (vgl. Kap. 6.2.1.) wurden die kinetischen und Wärmetransportparameter simultan zur Anpassung an die Meßwerte freigegeben.

Die optimalen Parameterkombinationen sind in Tab. 4 zusammengefaßt:

Tab. 4: Optimale Parameterwerte für alle Versuche (gesamter Reaktor)

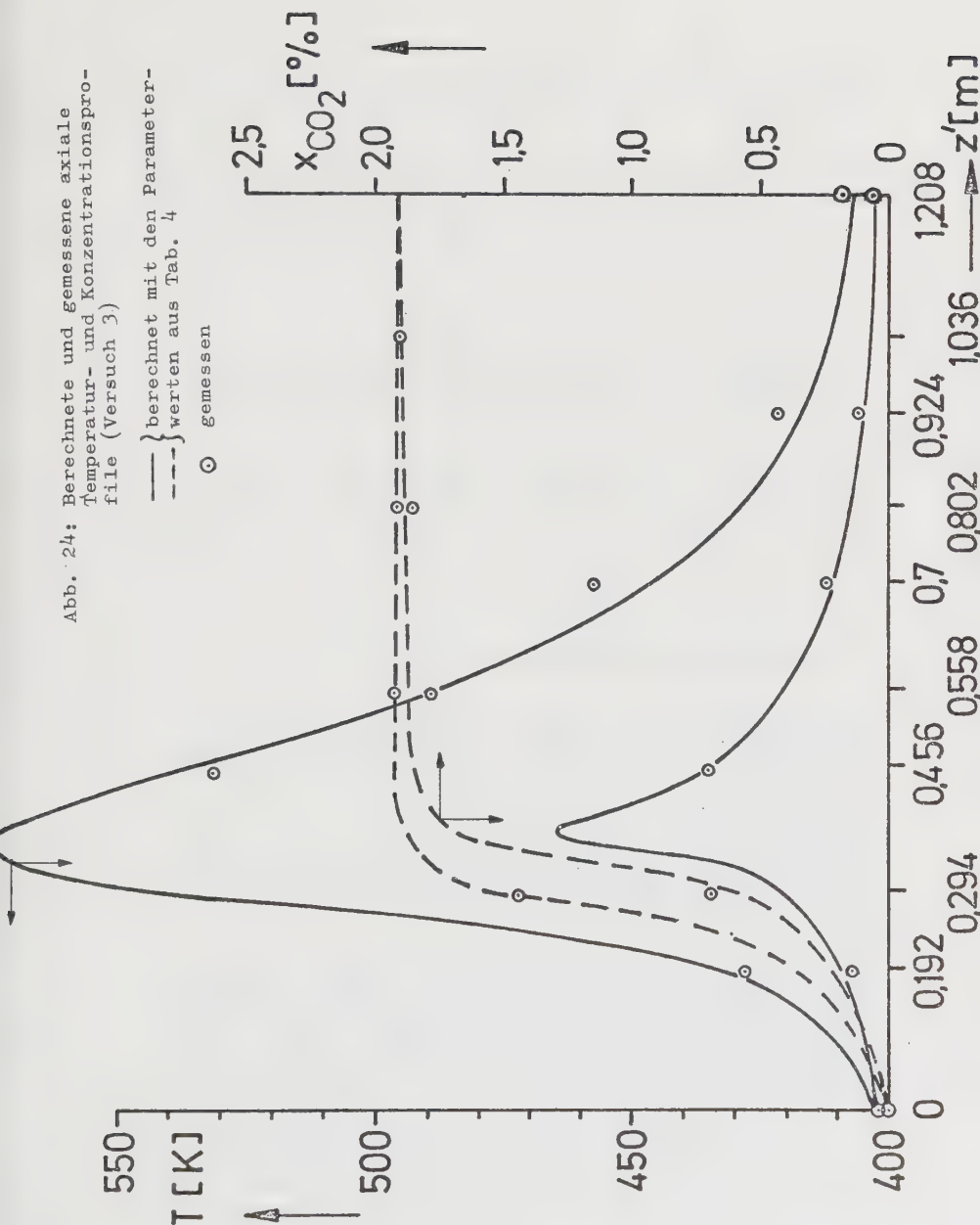
Vers.-Nr.	4	2	1	5	3
$k_o \cdot 10^{-10}$	0,206643	0,184062	0,188444	0,189349	0,190348
$E_A \cdot 10^{-8}$	0,88937	0,874627	0,871576	0,874566	0,871697
RLAM	1,03938	1,01219	1,10785	1,26099	1,16862
RALF	1,26344	1,27871	1,37819	1,28179	0,96909

Abb. 24 zeigt die mit diesen Parametern berechneten axialen Temperatur- und Konzentrationsverläufe für Versuch 3 (jeweils Rohrmitte und äußerste radiale Position).

Abb. 24: Berechnete und gemessene axiale Temperatur- und Konzentrationsprofile (Versuch 3)

— } berechnet mit den Parameter-
 - - - } werten aus Tab. 4

○ gemessen



Vergleicht man diese Werte mit Tab. 1, so zeigt sich die Tendenz:

- 1) Die Abweichung der Wärmetransportparameter von den Werten für reinen Wärmetransport wird geringer. Dies gilt insbesondere für die effektive Wärmeleitfähigkeit; hier zeigt sich auch innerhalb der einzelnen Versuche eine geringe Streuung.
- 2) Auch die Abweichung in den kinetischen Parametern ist zwischen den einzelnen Versuchen geringer als im Bereich dominierender Kinetik.

Dieser Tatbestand ist darauf zurückzuführen, daß durch Einbeziehung des Bereichs reinen Wärmetransports der Wechselwirkung zwischen kinetischen und Wärmetransportparametern engere Grenzen gesetzt sind.

6.3. Statistische Beurteilung der Ergebnisse

Zur Beantwortung der Frage nach der Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Parameter wurden für jeden Versuch die Tangentialebenenvertrauensintervalle der in Tab. 4 zusammengefaßten optimalen Parameterwerte ermittelt. Zur Problematik und Vorgehensweise bei der Berechnung von Vertrauensintervallen bzw. Vertrauensbereichen sei auf /21, 22/ verwiesen.

Die berechneten Tangentialebenenvertrauensintervalle für eine Konfidenzzahl von $\gamma = 95\%$ sind in Tab. 5 dargestellt (Parameter: 1 $\hat{=}$ RLAM, 2 $\hat{=}$ RALF, 3 $\hat{=}$ k_o , 4 $\hat{=}$ E_A).

Tab. 5: Tangentialebenenvertrauensintervalle für die Versuche 1 bis 5, $\gamma = 95\%$

TANGENTIALEBENENVERTRAUENSINTERVÄLLE

PARAMETER	UNTERE GRENZE	SCHÄTZWERT	OBERE GRENZE
Versuch 4	1	0.102759E+01	0.103939E+01
	2	0.123853E+01	0.126344E+01
	3	0.206003E+10	0.206646E+10
	4	0.889338E+08	0.889370E+08
Versuch 2	1	0.997959E+00	0.101210E+01
	2	0.125226E+01	0.127871E+01
	3	0.183151E+19	0.184062E+10
	4	0.874478E+08	0.874627E+08
Versuch 1	1	0.109579E+01	0.110785E+01
	2	0.133335E+01	0.137819E+01
	3	0.185970E+10	0.186444E+10
	4	0.870993E+08	0.871576E+08
Versuch 5	1	0.124738E+01	0.126399E+01
	2	0.127022E+01	0.128179E+01
	3	0.189135E+10	0.189349E+10
	4	0.874508E+08	0.874566E+08
Versuch 3	1	0.115392E+01	0.116862E+01
	2	0.927997E+00	0.969091E+00
	3	0.189146E+10	0.190348E+10
	4	0.871886E+08	0.871697E+08

Die ausgesprochen engen Tangentialebenenvertrauensintervalle zeigen die hohe Präzision der ermittelten Parameterwerte aufgrund optimaler Abstimmung von Meß- und Rechentechnik. Bei der Auswertung ausschließlich axialer Temperatur- und Konzentrationsmessungen sind die Tangentialebenenvertrauensintervalle deutlich größer (vgl. z.B. /1/).

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl die Wechselwirkungen zwischen kinetischen und Wärmetransportparametern infolge Modellschwäche als auch der Zusammenhang zwischen Meß- und Auswertetechnik diskutiert.

Hierzu wurden simultan gemessene, radiale und axiale Temperatur- und Konzentrationsfelder in Schüttschichtreaktoren zweidimensional ausgewertet, wobei die effektiven Wärmetransportparameter mit und ohne chemische Reaktion nicht nur im gleichen System, sondern innerhalb des gleichen Versuchs bestimmt werden konnten.

Dabei konnte gezeigt werden, daß eine formale Abhängigkeit der Wärmetransportparameter von der chemischen Reaktion besteht; allerdings sind die Abweichungen von den Werten für reinen Wärmetransport nicht so groß wie z.B. in /1/ und /4/ errechnet. Als Grund hierfür dürfte vor allem die verbesserte Abstimmung zwischen Meß- und Auswertetechnik anzusehen sein. Dies zeigt sich insbesondere in der hohen Präzision der ermittelten Parameterwerte.

Trotz der nachweislichen Modellschwäche des quasihomogenen Reaktormodells erscheint es beim gegenwärtigen Stand der Meßtechnik und dem Zufallscharakter der Schüttschichtgeometrie wenig sinnvoll, zur Projektierung stationär betriebener Festbettreaktoren aufwendigere Modelle einzusetzen.

Eine, von der Kinetik abhängige, a priori-Korrektur der effektiven Wärmetransportparameter erscheint eben-

falls wenig sinnvoll, da bereits geringe Abweichungen (Prozentbereich) in den kinetischen Parametern das Verhalten des Systems wesentlich stärker beeinflussen können. Diese Abweichungen in den kinetischen Parametern sind aber selbst bei genauester separater Untersuchung der Reaktion unvermeidlich, da die Zahlenwerte der effektiven kinetischen Parameter im Reaktor u.a. von der - unbekannten - Anordnung der Partikel in der Schüttschicht abhängig sind.

Der Zufallscharakter der Schüttschichtgeometrie scheint der entscheidende Unsicherheitsfaktor bei der Auslegung von Festbettreaktoren zu sein, insbesondere bei den kleinen Rohr-/Partikeldurchmesser-Verhältnissen, wie sie oft bei technischen Rohrbündel-Reaktoren vorliegen. Von der Anordnung der Partikel im Reaktor werden sowohl die hydrodynamischen Verhältnisse als auch die örtliche Intensität der chemischen Reaktion (die zudem stark nichtlinear mit dem Temperaturfeld gekoppelt ist) mitgeprägt. Eine unzureichende Modellierung der Porositätsverteilung wirkt sich damit auch zwangsläufig auf die Ermittlung von Parameterwerten aus.

So erscheint derzeit zur Projektierung stationär betriebener, heterogen katalytischer Festbettreaktoren das quasihomogene, zweidimensionale Reaktormodell unter Verwendung der für reinen Wärmetransport ermittelten Korrelationen für die effektiven Wärmetransportparameter als der vernünftigste Kompromiß zwischen Aufwand und Resultat, zumal nur für dieses Modell (vgl. /9/) konsistente, zuverlässige Korrelationsbeziehungen zur Berechnung des Wärme- und Stofftransports in gasdurchströmten Festbetten verfügbar sind.

8. Symbolverzeichnis

		Dimension
c	Konzentration	(kmol/m ³)
c _p	spez. Wärmekapazität des Gasgemisches	(kJ/kg K)
d _t	Reaktordurchmesser	(m)
d _p	Partikeldurchmesser	(m)
D _{eff}	eff. radialer Dispersionskoeffizient	(m ² /s)
E _A	Aktivierungsenergie	(J/kmol)
G	Querschnittsbelastung = u · ρ	(kg/m ² s)
ΔH _R	Reaktionsenthalpie	(kJ/kmol)
k	Geschwindigkeitskonstante	(kmol/m ³ s)
k _o	Stoßfaktor	(kmol/m ³ s)
L	Reaktorlänge	(m)
M	Molekulargewicht	(kg/kmol)
n	Molzahl	(kmol)
R	Rohrradius	(m)
α	Gaskonstante	(J/kmol K)
r'	radiale Koordinate	(m)
r	dimensionslose radiale Koordinate	
r _j	Reaktionsgeschwindigkeit der j-ten Reaktion	(kmol/m ³ s)
T	Temperatur	(K)
u	Strömungsgeschwindigkeit, auf Leerrohr bezogen	(m/s)
x	Molenbruch	
y	Pseudomolenbruch	

Dimension

z	dimensionslose axiale Koordinate	
z'	axiale Koordinate	(m)
Z	Zielfunktion	

Griechische Symbole

α_w	Wandwärmeübergangskoeffizient	(kJ/m ² s K)
ϵ	Porosität der Schüttung	
ϑ	dimensionslose Temperatur	
λ	Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches	(kJ/ms K)
Λ	eff. radiale Wärmeleitfähigkeit	(kJ/ms K)
ν_{ij}	stöchiometrischer Koeffizient der Spezies i in der j-ten Reaktion	
ρ	Dichte des Gasgemisches	(kg/m ³)

Indices

i	Komponente i	(i = 1, N)
j	Reaktion j	(j = 1, M)
o	Reaktoreintritt	
w	Wand	
eff	effektiv	
$-$	Mittelwert	

Dimensionslose Kenngrößen

$$Bi = \frac{\alpha_w d_t}{2\lambda} \quad \text{Biot-Zahl}$$

$$Pe_h = \frac{G c_p d_p}{\lambda} \quad \text{eff. Peclet-Zahl für radialen Wärmetransport}$$

$$Pe_m = \frac{u d_p}{D_{eff}} \quad \text{eff. Peclet-Zahl für radialen Stofftransport}$$

$$Pe_p = \frac{G c_p d_p}{\lambda} \quad \text{molekulare Peclet-Zahl für Wärmetransport}$$

9. Literaturnachweis

- /1/ Panthel, G.; Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg, 1977.
- /2/ Valstar, J.M.; Dissertation Univ. Delft, 1969.
- /3/ Fland, U.; Zwischenbericht Univ. Erlangen-Nürnberg, 1977.
- /4/ Oballa, E.; Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg, 1978.
- /5/ Hoffmann, U.; Panthel, G.; Emig, G.; Programmbeschreibung zum Programmsystem FIBSAS, Univ. Erlangen-Nürnberg, 1977.
- /6/ Hoffmann, U.; Emig, G.; Hofmann, H.; Vortrag Internat. Symp. of Chem. Reaction Engng., Houston, April 1978.
- /7/ VDI-Wärmeatlas, VDI-Verlag Düsseldorf 1974, Blätter Gg 1 bis Gg 15.
- /8/ Kaguei, S.; Shiozawa, B.; Wakao, N.; Chem. Engng. Sci. 32 (1977), 507.
- /8a/ Wakao, N.; Kaguei, S.; Nagai, H.; Chem. Engng. Sci. 32 (1977), 1261.
- /9/ Hoffmann, U.; Habilitationsschrift Univ. Erlangen-Nürnberg, 1978.
- /10/ Mears, D.E.; Ind. Engng. Chem. Proc. Des. Dev. 10 (1971), 541.
- /11/ Hlavacek, V.; Hofmann, H.; Chem. Engng. Sci. 25 (1970), 173.
- /12/ Zehner, P.; Dissertation Univ. Karlsruhe, 1972.
- /13/ Hennecke, F.W.; Dissertation Univ. Karlsruhe, 1972.
- /14/ Villadsen, J.V.; Stewart, W.E.; Chem. Engng. Sci. 22 (1967), 1483.

- /15/ Benenati, R.F.; Brosilow, C.B.; Amer. Inst. Chem. Engrs. J. 8 (1962), 359.
- /16/ Mariovet, J.; Theodoroiu, P.; Wajc, S.J.; Chem. Engng. Sci. 29 (1974), 1836.
- /17/ Von Karmán Institut für Fluidodynamik, Brüssel, Privatmitteilung.
- /18/ Hoffmann, U.; Gerlach, K.; CIT 48 (1976), 784.
- /19/ Young, L.C.; Finlayson, B.A.; Ind. Engng. Chem. Fund. 12 (1973), 412.
- /20/ Yagi, S.; Kunii, D.; Int. Heat Transfer Devel. (1961), 750.
- /21/ Emig, G.; Hoffmann, U.; Hofmann, H.; Handbuch zum DECHEMA-Kurs "Planung und Auswertung von Versuchen zur Erstellung mathematischer Modelle". Inst. f. Techn. Chemie I, Univ. Erlangen-Nürnberg, Erlangen 1975.
- /22/ Hoffmann, U.; Emig, G.; Chemiker Ztg. 100 (1976), 324.
- Emig, G.; Hoffmann, U.; ibid. 101 (1977), 141.

L e b e n s l a u f

Geburtstag /-ort:	9.6.1948	Marburg/Lahn
Vater:		Karl Fiand
Mutter:		Gerda, geb. Heckmann
Volksschule:	1954 - 1958	Gersfeld/Rhön
Gymnasium:	1958 - 1959	Goethe-Gymnasium, Kassel
	1959 - 1966	Frh.-v.-Stein-Gymn., Fulda
	Herbst 1966	Abitur
Industriepraktikum:	Herbst 1966 - Frühj. 1967	BAW Fulda
Studium:	1967 - 1972	TH Darmstadt allg. Maschinenbau mit Schwerpunkt Verfahrens- technik
	1969	Vordiplom
	September 1972	Hauptdiplom
wissenschaftliche Tätigkeit:	1.10.1972 -31.1.1975	wissenschaftlicher Mitarbeiter
	1.2.1975 -30.6.1978	wissenschaftlicher Assistent am Institut für Technische Chemie I, Universität Erlangen Institutsdirektor Prof. Dr. H. Hofmann

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990